QUÍMICA ANALÍTICA QUANTITATIVA ELEMENTAR

N. BACCAN
J. C. DE ANDRADE
O. E. S. GODINHO
J. S. BARONE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
UNICAMP

1ª Edição publicada em co-edição com a
Universidade Estadual de Campinas

Conselho Diretor: Plínio Alves de Moraes (Presidente), Aécio Pereira Chagas, Alcides Carvalho, André Tosello, Antonio Cândido M. de Souza, Antonio Carlos Neder, Antonio M. de Rezende, Carlos A. Arguello, Carlos Tontoli, João A. Meyer, Jorge Lobo Migliolo, José Aristodemo Pinotti, Júlio Seabra I. de Souza, Lourival C. Mônaco, Márcia M. Campos, M. Aparecida M. dos Santos, Maurício Prates de Campos Filho, Morency Arouca, Nubor O. Facuri, Olavo Baptista Fº., Paulo Anna Bobbio, Paulo Gomes Romeo, Rogério C.C. Leite, Sérgio P. da Silva Porto, Tioeturo Yagui, Ubiratan D'Ambrosio, Wallace A. de Oliveira, Walter A. Hadler, William J. da Silva, Wilson Cano.

Reitor: Plínio Alves de Moraes

Vice-Reitor: Paulo Gomes Romeo

NIVALDO BACCAN
JOÃO CARLOS DE ANDRADE
OSWALDO E.S. GODINHO
JOSÉ SALVADOR BARONE
Professores do Instituto de Química
da Universidade Estadual de Campinas

QUÍMICA ANALÍTICA QUANTITATIVA ELEMENTAR

EDITORA EDGARD BLÜCHER LTDA.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

UNICAMP
Obra publicada pela
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Em co-edição com a Editora Edgard Blücher Ltda.

CIP-Brasil. Catalogação-na-Fonte
Câmara Brasileira do Livro, SP

Química analítica quantitativa elementar / Nivaldo
Q61 Baccan ... (et al.). -- São Paulo : Edgard
Blücher ; Campinas : Universidade Estadual de
Campinas, 1979.

Bibliografia.

1. Química analítica quantitativa I. Baccan, Nivaldo, 1946-

79-0606 CDD-545

Índices para catálogo sistemático:
1. Análise quantitativa : Química 545
2. Química analítica quantitativa 545

© **1979** *Editora Edgard Blücher Ltda.*

É proibida a reprodução total ou parcial
por quaisquer meios
sem autorização escrita da editora

EDITORA EDGARD BLÜCHER LTDA.
01000 CAIXA POSTAL 5450
END. TELEGRÁFICO: BLUCHERLIVRO
SÃO PAULO — SP — BRASIL

Impresso no Brasil *Printed in Brazil*

PREFÁCIO

O propósito deste livro é o de apresentar de uma maneira simples e concisa os princípios básicos e algumas experiências tradicionais da química analítica quantitativa clássica.

O material tratado nesta publicação está disposto de um modo pelo qual, acredita-se, seja o mais didático.

Inicialmente são considerados os aspectos teóricos envolvidos com os métodos clássicos de análise (gravimetria e volumetria) e, em seguida, algumas técnicas básicas de laboratório e algumas experiências para ilustração dos conceitos teóricos. Em forma de apêndices, encontram-se compilados vários dados que os autores consideram de utilidade em um laboratório. As discussões mais detalhadas sobre algum tópico em especial ou explicações sobre determinados procedimentos experimentais são encontradas sob a forma de comentários.

Pretende-se que esta publicação seja um texto prático para todos os estudantes que necessitam de um curso de química analítica quantitativa, apesar do seu entendimento requerer conhecimentos de equilíbrio químico. Caso seja necessário um tratamento mais aprofundado da matéria em questão, sugere-se que a lista de referências bibliográficas citada no final do texto seja consultada.

O esquema de trabalho proposto vem sendo aplicado há algum tempo no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), e os resultados têm sido satisfatórios. A matéria apresentada pode ser coberta em um semestre letivo, com doze horas de atividade por semana, mas o texto é suficientemente flexível para ser adequado a outras situações, de acordo com as necessidades.

Os autores expressam sua gratidão à Sra. Odete Moretti Dalben pela sua dedicação na datilografia dos originais, ao Sr. Celso Craveiro Gusmão pela confecção dos desenhos e à profa. Carol H. Collins pelos valiosos comentários sobre o texto.

À direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, agradecimentos especiais pelas facilidades concedidas para o desenvolvimento deste trabalho.

Campinas, 1979

Os autores

CONTEÚDO

Capítulo I
ERROS E TRATAMENTO DOS DADOS ANALÍTICOS 3

1. Algarismos significativos 3
2. Erro de uma medida 8
3. Desvio 9
4. Exatidão e precisão 9
5. Tipos de erros 10
6. Precisão de uma medida 16
7. Limite de confiança da média 19
8. Propagação de erros 21
9. Rejeição de resultados 26

Capítulo II
NATUREZA FÍSICA DOS PRECIPITADOS 30

1. Formação dos precipitados 31
2. Influência das condições de precipitação 32
3. Envelhecimento dos precipitados 33
4. Contaminação dos precipitados 35
   Coprecipitação 35
   a) por formação de soluções sólidas 35
   b) por adsorção na superfície 36
   Pós-precipitação 37
5. Precipitação de uma solução homogênea 38

Capítulo III
VOLUMETRIA DE NEUTRALIZAÇÃO 41

1. Titulação de ácidos fortes com bases fortes 42
   a) Construção das curvas de titulação 42
   b) Fundamento do uso dos indicadores 46
   c) A escolha do indicador 48
   d) Cálculo do erro de titulação 50
2. Titulação de ácidos fracos com bases fortes 51
   Construção das curvas de titulação 52

3. Titulação de bases fracas com ácidos fortes 58
Construção das curvas de titulação 59
4. Titulação de ácidos polipróticos 65

Capítulo IV
VOLUMETRIA DE PRECIPITAÇÃO 69

1. Construção da curva de titulação 69
a) V_{ag^+} = 0 ml 70
b) V_{ag^+} = 25,0 ml 70
c) V_{ag^+} = 50,0 ml 71
d) V_{ag^+} = 75,0 ml 72
2. Fatores que afetam a curva de titulação 74
3. Detecção do ponto final 76

Capítulo V
VOLUMETRIA DE ÓXIDO-REDUÇÃO 78

1. O processo de oxidação e redução 78
2. As semi-reações 79
3. Pilhas ou celas galvânicas 80
a) Transferência direta de elétrons 80
b) Transferência indireta de elétrons 80
4. Potencial da semi-reação (ou potencial da meia-cela) 82
5. A equação de Nernst 84
6. Cálculo do potencial da meia-cela usando os valores de E° 86
7. Curvas de titulação 87
a) Considerações gerais 87
b) Construção das curvas de titulação 89
8. Detecção do ponto final 96

Capítulo VI
TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS 102

1. Variação das espécies de EDTA em função do pH da solução aquosa 102
2. Curvas de titulação 105
3. Efeito de tampões e agentes mascarantes 109
4. Indicadores metalocrômicos 112
5. Escolha do titulante 115
6. Métodos de titulação envolvendo ligantes polidentados 117
a) Determinação por titulação direta 117
b) Determinação por titulação indireta (titulação de retorno ou retrotitulação) 117

c) Determinação pela titulação dos íons hidrogênio liberados 117
d) Determinação por titulação de deslocamento 117

Capítulo VII
TÉCNICAS BÁSICAS DE LABORATÓRIO 121

A. PESAGEM E BALANÇA ANALÍTICA 121
1. História da pesagem 121
2. Massa e peso 122
3. Teoria da pesagem 123
4. Balança de prato único 126
5. Propriedades de uma balança 126
6. Erros na pesagem 127
7. Pesagem e cuidados com uma balança de prato único 130

B. USO DOS APARELHOS VOLUMÉTRICOS 131
1. Provetas ou cilindros graduados 132
2. Pipetas 132
3. Buretas 134
4. Balões volumétricos 138
5. Influência da temperatura 139

C. LIMPEZA DOS MATERIAIS VOLUMÉTRICOS 140
1. Soluções de limpeza 141
2. Técnicas de limpeza 141

D. TÉCNICAS USADAS EM GRAVIMETRIA 144
1. Preparo da solução 145
a) abertura com água 145
b) abertura com ácido clorídrico 145
c) abertura com ácido nítrico 145
d) abertura com água-régia 145
e) abertura com ácido fluorídrico 145
f) abertura por fusão com carbonato de sódio anidro 145
g) abertura por fusão com peróxido de sódio e hidróxido de sódio. 145
h) abertura por fusão com pirossulfato de potássio 145
2. Precipitação 146
a) solubilidade 146
b) características físicas 146
c) pureza 146
3. Digestão 147
4. Filtração 147
5. Lavagem 150

6. Secagem ou calcinação 151
7. Pesagem 153

Capítulo VIII
PRÁTICAS DE LABORATÓRIO 154

A. DETERMINAÇÃO DE ÁGUA EM SÓLIDOS 154
B. CALIBRAÇÃO DE UMA PIPETA 159
C. GRAVIMETRIA 160
1. Análise gravimétrica convencional 161
1.1 Determinação de ferro 161
1.2 Determinação de sulfato 165
1.3 Determinação de cloreto 167
2. Análise gravimétrica por precipitação a partir de uma solução homogênea 170
2.1 Determinação de chumbo 170
2.2 Determinação de níquel 172

D. VOLUMETRIA 174
1. Volumetria ácido-base ou de neutralização 177
1.1 Determinação de ácido clorídrico e ácido acético 178
1.2 Determinação de uma base fraca com um ácido forte 180
1.3 Determinação de ácidos polipróticos 181
2. Volumetria de precipitação 185
2.1 Determinação de cloreto – método de Mohr 189
2.2 Determinação de prata – método de Volhard 190
2.3 Determinação de cloreto – método de Fajans 191
3. Volumetria de óxido-redução 191
3.1 Determinações permanganométricas 192
– Análise de ferro em minério 193
3.2 Determinações iodométricas 196
– Análise de uma amostra de água oxigenada 201
– Análise de cobre 202
4. Complexometria 203
4.1 Determinação da dureza da água 205
4.2 Separação por troca iônica de níquel e cobalto e determinação complexométrica destes metais 206
4.3 Determinação de cálcio e magnésio em calcário 209
4.4 Determinação de cálcio em leite 211
Sugestões para leituras complementares 213
Apêndices 215
Índice 241

PARTE TEÓRICA

CAPÍTULO I

ERROS E TRATAMENTO DOS DADOS ANALÍTICOS

Todas as medidas físicas possuem um certo grau de incerteza. Quando se faz uma medida procura-se manter esta incerteza em níveis baixos e toleráveis, de modo que o resultado possua uma confiabilidade aceitável, sem a qual a informação obtida não terá valor. A aceitação ou não dos resultados de uma medida dependerá de um tratamento estatístico.

1. ALGARISMOS SIGNIFICATIVOS

A importância dos algarismos significativos aparece quando é necessário expressar o valor de uma dada grandeza determinada experimentalmente. Esse valor pode ser obtido diretamente (por exemplo, a determinação da massa de uma substância por pesagem ou a determinação do volume de uma solução com uma pipeta ou uma bureta) ou indiretamente, a partir dos valores de outras grandezas medidas (por exemplo, o cálculo da concentração de uma solução a partir da massa do soluto e do volume da solução).

Quando fala-se em algarismos significativos de um número refere-se aos dígitos que representam um resultado experimental, de modo que apenas o último algarismo seja duvidoso. O número de algarismos significativos expressa a precisão de uma medida.

Considere-se que um mesmo corpo, de 11,1213 g, é pesado com uma balança cuja incerteza é de ±0,1 g e com uma outra cuja incerteza é de ±0,0001 g (balança analítica). No primeiro caso, a massa deve ser expressa com três algarismos significativos, 11,1 g, onde o algarismo da primeira casa decimal é duvidoso. Não seria correto expressar este peso como 11 g, porque isso daria a falsa idéia de que o algarismo que representa as unidades de grama é duvidoso. Por outro lado, também não seria correto escrever 11,12 g, uma vez

que o algarismo da primeira casa decimal já é duvidoso. Nesse caso, diz-se que o algarismo da segunda casa decimal não é significativo, isto é, não tem sentido físico.

A massa desse corpo determinada com a balança analítica deve ser representada como 11,1213 g, uma vez que a incerteza da medida é de ±0,0001 g. Não é correto expressar essa massa como 11 g, 11,1 g, 11,12 g, ou 11,121 g, pelas mesmas razões já demonstradas.

Considerações a respeito do uso de algarismos significativos

O número de algarismos significativos não depende do número de casas decimais. Assim, quando se quer expressar a massa de 15,1321 g em unidades de miligramas, deve-se representá-la por 15132,1 mg. No primeiro caso, tem-se quatro casas decimais e no segundo apenas uma. Entretanto, nos dois casos têm-se seis algarismos significativos. Assim também os números 1516, 151,6, 15,16, 1,516 e 0,1516 contêm quatro algarismos significativos, independentemente da posição da vírgula.

Os zeros são significativos quando fazem parte do número e não são significativos quando são usados somente para indicar a ordem da grandeza. Assim, os zeros situados à esquerda de outros dígitos não são significativos, pois nestes casos são usados apenas para indicar a casa decimal. Se for necessário expressar 11 mg em gramas, escreve-se 0,011 g, que continua a ter apenas dois algarismos significativos. Os números 0,1516, 0,01516, 0,001516 e 0,0001516 têm, todos, quatro algarismos significativos, independente do número de zeros que existem à esquerda. É conveniente, nestes casos, usar a notação exponencial, com a qual tais números seriam representados por $1{,}516 \times 10^{-1}$, $1{,}516 \times 10^{-2}$, $1{,}516 \times 10^{-3}$ e $1{,}516 \times 10^{-4}$, respectivamente.

Zeros colocados à direita de outros dígitos somente são significativos se forem resultado de uma medida. Não são significativos se apenas indicam a ordem de grandeza de um número. Se a massa de um corpo (por exemplo, de duas gramas) é medida com uma balança que fornece uma precisão de ±0,1 g, deve-se representá-la por 2,0 g. Neste caso o zero é significativo, pois é o resultado de uma medida. Se for necessário expressar esta massa em miligramas (mg) ou em microgramas (μg), escreve-se respectivamente, 2 000 mg ou 2 000 000 μg. Nos dois casos apenas o primeiro zero, após o dígito 2, é significativo, e é conveniente também o uso da notação exponencial ($2{,}0 \times 10^3$ mg ou $2{,}0 \times 10^6$ μg).

Algarismos significativos do resultado de um cálculo

Quando o resultado de uma análise é calculado, vários números, que representam os valores das grandezas determinadas experimentalmente (ex:

massa de substância, volume de solução e também números retirados de tabelas) são envolvidos. A manipulação destes dados experimentais, que geralmente possuem diferentes números de algarismos significativos, gera o problema de se determinar o número de algarismos significativos a ser expresso no resultado do cálculo. Por isto algumas regras a este respeito, envolvendo operações de adição, subtração, multiplicação e divisão, serão em seguida discutidas.

Adição e Subtração: Quando duas ou mais quantidades são adicionadas e/ou subtraídas, a soma ou diferença deverá conter tantas casas decimais quantas existirem no componente com o menor número delas.

Considere-se os exemplos:

a) Um corpo pesou 2,2 g numa balança cuja sensibilidade é ±0,1 g e outro 0,1145 g ao ser pesado em uma balança analítica. Calcular o peso total dos dois corpos.

$$\begin{array}{r} 2{,}2 \\ 0{,}1145 \\ \hline 2{,}3145 \end{array} \; +$$

O resultado a ser tomado deve ser 2,3 g(*)

O número 2,2 é o que apresenta a maior incerteza absoluta, a qual está na primeira casa decimal. Por esta razão, a incerteza do resultado deve ser localizada também na primeira casa decimal.

b) Um pedaço de polietileno pesou 6,8 g numa balança cuja incerteza é ±0,1 g. Um pedaço deste corpo foi retirado e pesado em uma balança analítica cuja massa medida foi de 2,6367 g. Calcular a massa do pedaço de polietileno restante.

$$\begin{array}{r} 6{,}8 \\ 2{,}6367 \\ \hline 4{,}1633 \end{array} \; -$$

A massa do polietileno restante é 4,2 g.

(*) Quando for necessário arredondar números, a seguinte regra deve ser seguida: Se o dígito que segue o último algarismo significativo é igual ou maior que 5, então o último algarismo significativo é aumentado em uma unidade. Caso este dígito seja menor que 5, o último algarismo significativo é mantido

c) Na soma de

$$\begin{array}{r} 1000{,}0 \\ 10{,}05 \; + \\ 1{,}066 \\ \hline 1011{,}116 \end{array}$$

O resultado deve ser expresso por 1011,1.

Multiplicação e Divisão: Nestes casos, o resultado deverá conter tantos algarismos significativos quantos estiverem expressos no componente com menor número de significativos.

Exemplos:

Calcular o número de moles existentes nos seguintes volumes de solução 0,1000 *M* de HCl.

a) 25,00 ml

nº de moles = $25{,}00 \times 0{,}1000 \times 10^{-3} = 2{,}500 \times 10^{-3}$ moles

b) 25,0 ml

nº de moles = $25{,}0 \times 0{,}1000 \times 10^{-3} = 2{,}50 \times 10^{-3}$ moles

c) 25 ml

nº de moles = $25 \times 0{,}1000 \times 10^{-3} = 2{,}5 \times 10^{-3}$ moles

d) Na titulação de 24,98 ml de uma solução de HCl foram gastos 25,11 ml de solução de NaOH 0,1041 *M*. Calcular a molaridade do HCl.

$$M_{HCl} = \frac{25{,}11 \times 0{,}1041}{24{,}98} = 0{,}104642\ldots$$

$$M_{HCl} = 0{,}1046.$$

Quando são feitas várias operações sucessivas, é conveniente manter os números que serão usados nos cálculos subseqüentes com pelo menos um dígito além do último algarismo incerto. Como no exemplo já visto, deixa-se para fazer o arredondamento apenas após a conclusão do cálculo final, ainda mais que, freqüentemente, tais cálculos são realizados com calculadoras eletrônicas.

A regra aqui apresentada para o caso de multiplicação e divisão é apenas uma regra prática, que resulta do fato de que, nestas operações algébricas, a incerteza relativa do resultado não pode ser menor que a incerteza do número que possui a menor incerteza relativa. Por isto, nem sempre ela é válida.

Exemplo:

Na titulação de 24,98 ml de HCl foram gastos 25,50 ml de solução de NaOH 0,0990 *M*. Calcular a molaridade da solução de HCl.

$$M = \frac{25{,}50 \times 0{,}0990}{24{,}98} = 0{,}1010608\ldots$$

$$M = 0{,}1011\,M.$$

De acordo com a regra apresentada, o valor a ser tomado seria 0,101, pois o número 0,0990 é o que apresenta o menor número de algarismos significativos. Neste caso é necessário considerar a incerteza relativa(*), antes de se apresentar o resultado final.

O número 0,0990 apresenta uma incerteza absoluta na quarta casa decimal. Admitindo-se, hipoteticamente, que esta incerteza é de ±0,0001, então a incerteza relativa seria de 1 parte por mil e, conseqüentemente, o resultado deve ser tomado como 0,1011 *M*, pois a incerteza deve estar na quarta casa decimal. Se o resultado fosse tomado como 0,101 *M*, a incerteza absoluta estaria localizada na terceira casa decimal, o que corresponderia a uma incerteza relativa de uma parte por cem.

Pode-se verificar também que, em alguns casos, o número de significativos de um resultado pode ser menor que o mencionado pela regra prática apresentada no texto, por causa da influência da incerteza relativa.

Exemplo:

$$X = \frac{24{,}95 \times 0{,}1000}{25{,}05} = 0{,}0996007\ldots$$

O resultado deveria ser apresentado, segundo a regra prática, por

$$X = 0{,}09960.$$

Mas, como a incerteza deve estar na quarta casa

$$X = 0{,}0996.$$

(*) A incerteza relativa é calculada dividindo-se a incerteza absoluta pelo valor da grandeza e multiplicando-se este valor por cem ou por mil. Assim,

$$\frac{\pm 0{,}0001}{0{,}0990} \times 1000 = \pm 1 \text{ parte por mil}$$

2. ERRO DE UMA MEDIDA

O erro absoluto de uma medida é definido como a diferença entre o valor medido e o valor verdadeiro de uma dada grandeza:

$$E = X - X_v. \tag{1.1}$$

E = Erro absoluto.
X = Valor medido.
X_v = Valor verdadeiro.

O erro de uma análise é geralmente escrito em termos relativos, sendo calculado através da relação

$$E_r = \frac{E}{X_v}. \tag{1.2}$$

O erro relativo é adimensional e comumente expresso em partes por cem $(E/X_v) \times 100$, ou em partes por mil $(E/X_v) \times 1\,000$, como pode ser verificado através dos exemplos abaixo:

(a) O teor verdadeiro de cloro num dado material é 33,30%, mas o resultado encontrado por um analista foi de 32,90%. Calcular o erro absoluto e o erro relativo do resultado.

$$\text{Erro absoluto} = 32{,}90 - 33{,}30 = -0{,}40\% \text{ (absoluto)}.$$

Acrescenta-se a palavra absoluto neste caso para não se confundir com o erro relativo, que também é expresso em porcentagem.

$$\text{Erro relativo} = \frac{-0{,}40}{33{,}30} \times 100 = -1{,}2\% \text{ (relativo)}$$

ou -12 partes por mil.

(b) O valor verdadeiro da concentração de uma solução é 0,1005 M e o valor encontrado é 0,1010 M. Calcular o erro absoluto e o erro relativo do resultado.

$$\text{Erro absoluto} = 0{,}1010 - 0{,}1005 = +0{,}0005\,M.$$

O erro absoluto neste caso é expresso em molaridade.

$$\text{Erro relativo} = \frac{0{,}0005}{0{,}1005} \times 100 = +0{,}5\%$$

ou +5 partes por mil.

3. DESVIO

Se $X_1, X_2, X_3, \ldots, X_N$ forem os valores encontrados para uma série finita de N medidas de uma mesma grandeza, define-se a média (ou valor médio) desta série de medidas por

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \ldots + X_N}{N} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{i=N} X_i. \qquad (1.3)$$

O desvio (também chamado de erro aparente) de uma medida, d_i, é definido pela diferença entre o seu valor (medido), X_i, e a média, $\overline{X}$

$$d_i = X_i - \overline{X}. \qquad (1.4)$$

4. EXATIDÃO E PRECISÃO

A exatidão de uma medida está relacionada com o seu erro absoluto, isto é, com a proximidade do valor medido em relação ao valor verdadeiro da grandeza.

A precisão, por outro lado, está relacionada com a concordância das medidas entre si, ou seja, quanto maior a dispersão dos valores, menor a precisão. Esta variável pode ser expressa de várias maneiras, mas diz-se que quanto maior a grandeza dos desvios, menor a sua precisão.

Resumindo, a exatidão está relacionada com a veracidade das medidas e a precisão com a sua reprodutibilidade.

Precisão não implica obrigatoriamente exatidão, pois um conjunto de medidas pode ser preciso, mas inexato, haja vista que os valores encontrados podem ser concordantes entre si e discordantes em relação ao valor verdadeiro.

A Fig. 1.1 ilustra a diferença entre estes dois conceitos. Um dado constituinte em um mesmo material é determinado por três métodos diferentes, (a), (b) e (c), onde foram feitas 5 medidas em cada método. Nesta figura, X_v representa o valor verdadeiro do teor do constituinte.

O método (a) apresenta exatidão e precisão elevadas, pois os valores encontrados diferem pouco do valor verdadeiro e os valores individuais por sua vez, diferem pouco entre si.

O método (b) apresenta baixa exatidão (grande diferença entre os valores individuais e o valor verdadeiro) e elevada precisão (pouca diferença entre os valores individuais entre si).

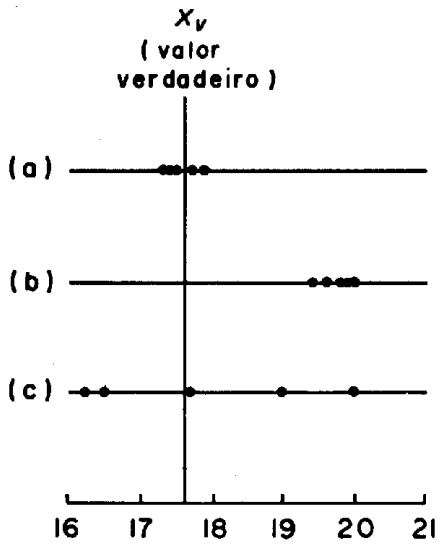


Figura 1.1 – Diferentes conjuntos de medidas que ilustram os conceitos de exatidão e precisão
(a) – Medidas precisas e exatas
(b) – Medidas precisas mas inexatas
(c) – Medidas imprecisas e inexatas

O método (c) mostra baixa exatidão, pois só casualmente um valor medido aproxima-se do valor verdadeiro, e baixa precisão, devido a grande dispersão dos valores individuais.

5. TIPOS DE ERROS

Os erros que acompanham uma medida podem ser classificados em duas categorias:

– Erros determinados ou sistemáticos
  Possuem um valor definido e, pelo menos em princípio, podem ser medidos (se detectados) e computados no resultado final.

– Erros indeterminados
  Não possuem valor definido, não são mensuráveis e flutuam de um modo aleatório.

Erros determinados

São inúmeros e foram agregados em quatro grupos mais importantes, a saber:

a) Erros de método

Quando se realiza uma análise costuma-se seguir ou adaptar um procedimento ou método retirado da literatura. Entretanto, a realização de análises segundo um determinado método pode induzir a erros, inerentes ao próprio método, não importando quão cuidadosamente se trabalhe. Por exemplo, quando se faz uma análise volumétrica usando-se um indicador inadequado comete-se um erro. Este erro só será corrigido trocando-se o indicador usado.

Os erros inerentes a um método são provavelmente os mais sérios dos erros determinados, pois são os mais difíceis de serem detectados.

Em gravimetria os erros de método mais comuns são aqueles devidos a solubilidade dos precipitados, a coprecipitação e pós-precipitação e a decomposição ou higroscopicidade da forma de pesagem. Em volumetria, cita-se o uso impróprio de indicadores e a aplicação do método a concentrações inadequadas.

b) Erros operacionais

São erros relacionados com as manipulações feitas durante a realização das análises. Eles não dependem das propriedades químicas e físicas do sistema, nem dos instrumentos utilizados, mas somente da capacidade técnica do analista. Alguns exemplos de erros operacionais em análises gravimétricas e volumétricas são: deixar o béquer destampado, permitindo a introdução de poeira na solução; deixar um líquido contido em um frasco sob forte aquecimento, sem cobri-lo com um vidro de relógio; quando da filtração em uma análise gravimétrica, não remover o precipitado completamente; derramar inadvertidamente líquidos ou sólidos dos frascos que os contém; usar pipetas e buretas sujas; lavar em excesso ou insuficientemente um precipitado; calcinar precipitados durante um tempo insuficiente; pesar cadinhos ou pesa-filtros antes de estarem completamente frios; deixar o cadinho ou outro material esfriar fora do dessecador, antes de ser pesado, . . . etc.

c) Erros pessoais

Estes erros provêm da inaptidão de algumas pessoas em fazerem certas observações, corretamente. Por exemplo, alguns indivíduos têm dificuldades em observar corretamente a mudança de cor de indicadores (ex: observam a viragem do indicador após o ponto final da titulação).

Outro erro, muito grave, classificado como erro pessoal, é o chamado erro de pré-julgamento ou de preconceito. Este erro ocorre quando o analista, após fazer uma determinação, força os resultados de determinações subseqüentes da mesma amostra, de modo a obter resultados totalmente concordantes entre si.

d) Erros devidos a instrumentos e reagentes

São erros relacionados com as imperfeições dos instrumentos, aparelhos volumétricos e reagentes.

A existência de pesos e aparelhos volumétricos, tais como buretas, pipetas e balões volumétricos, mal calibrados, são fontes de erro em uma análise quantitativa.

As impurezas presentes nos reagentes podem também interferir numa análise. Por exemplo, o uso de ácido clorídrico contendo impurezas de ferro ou a existência de uma substância no hidróxido de amônio (agente precipitante) que reagisse com Fe (III) e impedisse sua precipitação quantitativa, seriam causas gravíssimas de erro (erro devido a impurezas nos reagentes) numa análise gravimétrica de Fe (III).

Erros indeterminados

Mesmo na ausência de erros determinados, se uma mesma pessoa faz uma mesma análise, haverá pequenas variações nos resultados. Isto é conseqüência dos chamados erros indeterminados, os quais não podem ser localizados e corrigidos.

Entretanto estes erros podem ser submetidos a um tratamento estatístico que permite saber qual o valor mais provável e também a precisão de uma série de medidas. Admite-se que os erros indeterminados seguem a lei da distribuição normal (distribuição de Gauss).

Uma variável segue a lei da distribuição normal quando, em princípio, pode tomar todos os valores de $-\infty$ a $+\infty$, com probabilidades dadas pela equação

$$Y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(X_i - \mu)^2/2\sigma^2}, \qquad (1.5)$$

onde Y corresponde a probabilidade de ocorrência(*) de um dado valor X_i da variável X, μ é a média da população e σ é o desvio padrão. O termo $(X_i - \mu)$ é o desvio de X_i em relação a média.

A representação gráfica da lei de distribuição normal é mostrada na Fig. 1.2. Nesta figura, a probabilidade de ocorrência é tomada em função dos

---

(*) A probabilidade de ocorrência de um dado resultado é igual a relação entre o número de casos em que o resultado ocorre e o número total de resultados observados. Por exemplo, se em 20 determinações um dado resultado ocorre 4 vezes, a probabilidade de sua ocorrência é:

$\frac{4}{20} = 0{,}20$ ou $\frac{4}{20} \times 100 = 20\%$

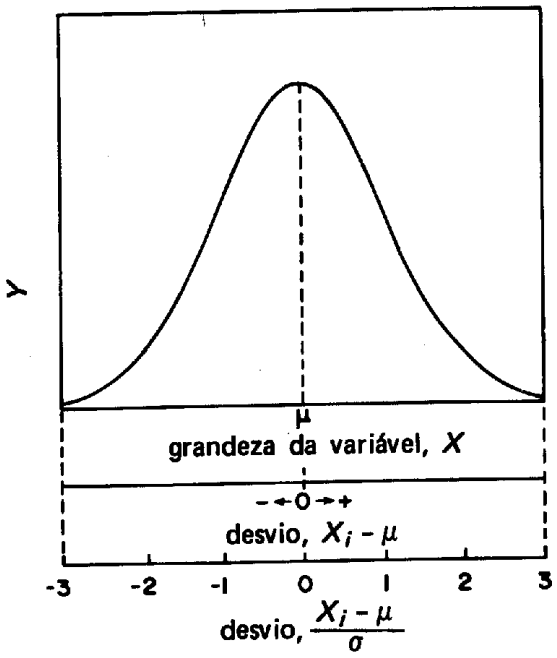


Figura 1.2 – Representação gráfica da lei de distribuição normal (distribuição de Gauss)

valores de X, dos desvios $X_i - \mu$, e dos desvios em unidades $z = (X_i - \mu)/\sigma$.

Observa-se que a média da população, μ, divide a curva de Gauss em duas metades simétricas.

Pela observação da Fig. 1.2 pode-se notar que:

a) O valor mais provável é a média aritmética de todos os valores.
b) Desvios positivos e negativos são igualmente prováveis.
c) Desvios pequenos são mais prováveis que desvios grandes.

Na ausência de erro determinado e para um número infinito de medidas, a média da população, μ, coincide com o valor verdadeiro X_v. Na presença de um erro determinado a forma da curva de distribuição normal é a mesma, mas se apresenta deslocada, de modo que a média verdadeira não coincide com o valor verdadeiro.

Isto é mostrado na Fig. 1.3, na qual a curva descrita com linha tracejada representa a curva de distribuição normal na presença de um erro determinado.

A título de exemplo, suponha-se que foram realizados um número suficiente de análises de um dado material para construção de uma curva de distribuição normal, e que o valor do volume da pipeta envolvido nos cálculos apresenta um erro determinado relativo de +2%. Nesse caso, a forma de

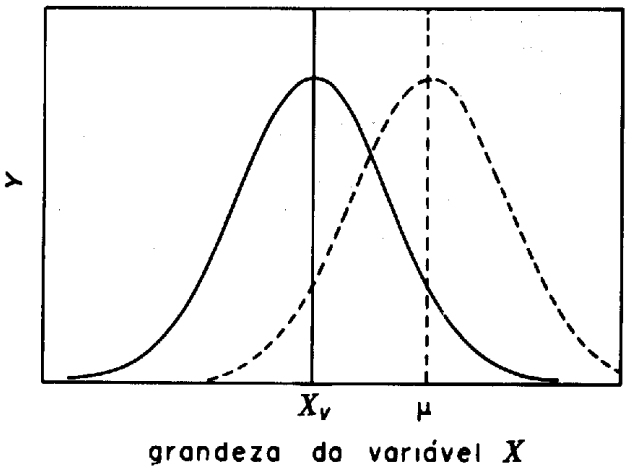


Figura 1.3 – Curva normal quando afetada por um erro determinado (linha tracejada)

curva de distribuição normal será a mesma se o volume correto da pipeta fosse usado, mas como o valor verdadeiro difere da média verdadeira em 2%, toda curva será deslocada (Fig. 1.3).

A integração da curva de distribuição normal de $-\infty$ a $+\infty$, que é interpretada graficamente como o cálculo da área total abaixo da curva de distribuição normal, dá a probabilidade total, que corresponde ao valor 1 (100%).

A integração entre outros limites considerados fornece a probabilidade entre estes limites. Neste tipo de cálculo, entretanto, é conveniente o uso dos desvios da grandeza em unidades $z = (X_i - \mu)/\sigma$, ao invés da própria grandeza.

A Tab. 1.1 relaciona o valor de z com probabilidade de se ter um desvio maior que $\pm z$. Assim, a probabilidade de se ter um desvio maior que 1σ ($z = 1$) é aproximadamente igual a 32%, significando que a integração da curva entre os limites -1σ e $+1\sigma$, corresponde a uma probabilidade de cerca de 68% (a área sob a curva entre os limites -1σ e $+1\sigma$ é $\cong$ 68% da área total).

A Fig. 1.4 mostra a fração da área da curva de distribuição normal entre os limites -1σ e $+1\sigma$, -2σ e $+2\sigma$ e -3σ e $+3\sigma$. Isto significa que fazendo-se um grande número de análises, aproximadamente 68% delas apresentarão um resultado dentro do intervalo $\mu - 1\sigma$ e $\mu + 1\sigma$, cerca de 95% estarão entre $\mu - 2\sigma$ e $\mu + 2\sigma$ e 99,7% estarão localizadas entre os limites $\mu - 3\sigma$ e $\mu + 3\sigma$. Em outras palavras, em uma análise, desvios menores ou iguais a $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$ e $\pm 3\sigma$ ocorrem com probabilidade de 68%, 95% e 99,7%, respectivamente, ou, se um resultado de uma análise é X, então a média verdadeira está no inter-

Tabela 1.1 – Probabilidade de ocorrência de desvios em termos de desvios $(X_i - \mu)/\sigma$, baseada na freqüência da distribuição normal

$z = (X_i - \mu)/\sigma$	Probabilidade de um desvio numericamente (±) maior que z
0,00	1,00
0,10	0,92
0,20	0,84
0,30	0,76
0,40	0,69
0,50	0,62
0,60	0,55
0,70	0,48
0,80	0,42
0,90	0,37
1,0	0,32
1,5	0,13
2,0	0,046
2,5	0,012
3,0	0,0027
4,0	0,00006
5,0	0,0000006

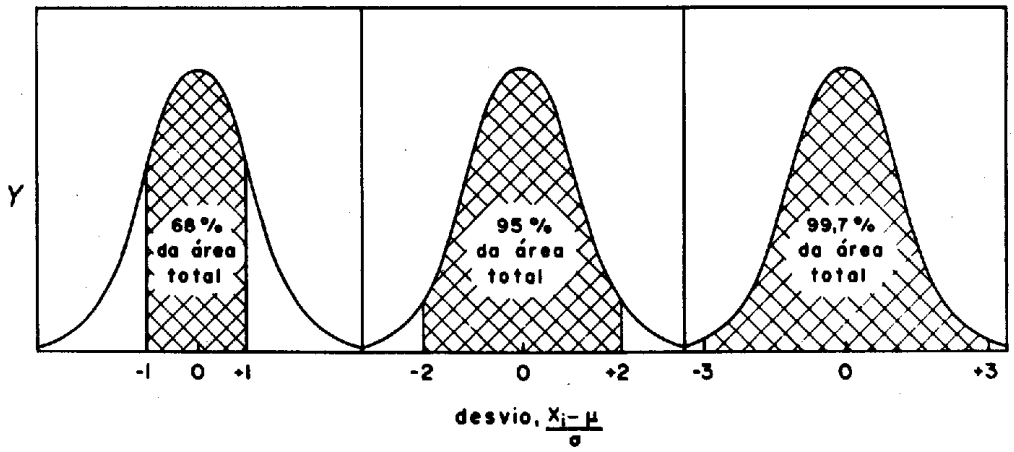


Figura 1.4 – Fração (aproximada) da área sob a curva de distribuição normal entre os limites $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$ e $\pm 3\sigma$

valo $\mu = X \pm 1\sigma$, $\mu = X \pm 2\sigma$ ou $\mu = X \pm 3\sigma$, com 68%, 95% ou 99,7% de probabilidade.

Considere-se o exemplo:

Sabe-se que o teor de cálcio num composto varia de 50 a 60%. Após ter realizado um número muito grande de análises, um analista determinou que o desvio-padrão relativo da determinação é de 3,0 partes por mil. Se o valor do resultado de uma análise isolada foi de 55,30% em Ca^{2+}, qual o intervalo que deve estar o valor verdadeiro do teor de cálcio nessa amostra, com uma probabilidade de 99,7%. Admite-se a ausência de erros determinados.

Pela Tab. 1.1 tem-se que, para uma probabilidade de 99,7%, o valor de z é igual a 3. Então, o intervalo em que deve estar a média da população é $\mu = X \pm 3\sigma$.

Na ausência de erros determinados pode-se escrever que:

$$X_v = X \pm 3\sigma.$$

É necessário calcular o valor de σ, desvio padrão absoluto, a partir do desvio padrão relativo.

$$\frac{\sigma}{55{,}30} \times 1000 = 3{,}0$$

$$\sigma = \frac{3{,}0 \times 55{,}30}{1000} = 0{,}17\% \text{ (absoluto)}.$$

Então, $3\sigma = 3 \times 0{,}17 = 0{,}51\%$

$X_v = (55{,}30 \pm 0{,}51)\%$.

Diz-se, então, que o valor verdadeiro deve estar no intervalo de 54,79% a 55,81%, com 99,7% de probabilidade. Para fins práticos, pode-se dizer que, com certeza, o valor verdadeiro está neste intervalo.

6. PRECISÃO DE UMA MEDIDA

Como já foi discutido, quanto maior a dispersão das medidas menor a precisão das mesmas. A precisão pode ser expressa numericamente de várias maneiras, das quais discute-se aqui o desvio médio e desvio padrão.

O desvio médio é a média aritmética do valor absoluto dos desvios.

$$\delta = \frac{\Sigma |X_i - \mu|}{N}, \qquad (1.6)$$

e o desvio padrão, σ, é o desvio cujo quadrado é igual a média dos quadrados dos desvios.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(X_i - \mu)^2}{N}}, \tag{1.7}$$

onde N é o número de medidas. A variança é o valor do desvio padrão elevado ao quadrado, σ^2.

Na prática, em química analítica, o número de determinações é geralmente pequeno e o que se calcula são as estimativas do desvio médio e do desvio padrão, representadas pelos símbolos $\bar{d}$ e s, respectivamente.

A estimativa do desvio médio é calculada pela equação(*)

$$\bar{d} = \frac{\Sigma |X_i - \bar{X}|}{N} \tag{1.8}$$

e a estimativa do desvio padrão é calculada pela equação:

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma(X_i - \bar{X})^2}{N-1}}. \tag{1.9}$$

Em química analítica são também muito usados o desvio médio relativo e desvio padrão relativo, em partes por cem ou em partes por mil.

A estimativa do desvio médio relativo e a estimativa do desvio padrão relativo em partes por cem são dados por $(\bar{d}/\bar{X}) \times 100$ e $(s/\bar{X}) \times 100$, respectivamente.

A precisão da média é observada através da estimativa do desvio médio da média, $d_{\bar{X}}$, dada pela equação:

$$\bar{d}_{\bar{X}} = \frac{\bar{d}}{\sqrt{N}} \tag{1.10}$$

e pela estimativa do desvio padrão da média

$$s_{\bar{X}} = \frac{s}{\sqrt{N}}. \tag{1.11}$$

As expressões $(\bar{d}_{\bar{X}}/X) \times 100$ e $(s_{\bar{X}}/X) \times 100$ correspondem à estimativa do desvio médio da média e à estimativa do desvio padrão da média, em termos relativos.

(*) $\bar{X}$ é a média aritmética de um pequeno número de medidas, sendo uma estimativa de μ, a média verdadeira. Quanto maior o número de medidas, melhor é a estimativa

Considere-se o exemplo:

Na análise de ferro em uma amostra, realizada segundo um dado método, um analista obteve as seguintes porcentagens do elemento: 31,44; 31,42; 31,36 e 31,40%. Calcular o desvio médio e o desvio-padrão de uma simples medida e da média, em termos absolutos e relativos.

X_i	$\lvert X_i - \bar{X} \rvert$	$(X_i - \bar{X})^2$
31,44	0,04	0,0016
31,42	0,02	0,0004
31,36	0,06	0,0036
31,40	0,00	0,0000

$\bar{X} = 31{,}40 \qquad \Sigma \lvert X_i - \bar{X} \rvert = 0{,}12 \qquad \Sigma (X_i - \bar{X})^2 = 0{,}0056$

Desvio médio de uma simples determinação é

$$\bar{d} = \frac{0{,}12}{4} = 0{,}030\% \text{ (absoluto).}$$

em termos relativos,

$$\frac{0{,}030}{31{,}40} \times 1\,000 \cong 1{,}0 \text{ parte por mil.}$$

Desvio-padrão de uma simples determinação

$$s = \sqrt{\frac{0{,}0056}{3}} = 0{,}043\% \text{ (absoluto)}$$

e o desvio-padrão relativo

$$\frac{0{,}043}{31{,}40} \times 1\,000 = 1{,}4 \text{ partes por mil.}$$

Desvio médio da média

$$\bar{d}_{\bar{X}} = \frac{0{,}030}{\sqrt{4}} = 0{,}015\% \text{ (absoluto).}$$

ou, em termos relativos,

$$\frac{0{,}015}{31{,}40} \times 1\,000 = 0{,}48 \text{ partes por mil.}$$

Desvio-padrão da média

$$s_{\bar{X}} = \frac{0{,}043}{\sqrt{4}} = 0{,}022\%,$$

em termos relativos

$$\frac{0{,}022}{31{,}40} \times 1000 = 0{,}70 \text{ partes por mil.}$$

7. LIMITE DE CONFIANÇA DA MÉDIA

Geralmente, em um trabalho analítico, somente um pequeno número de determinações é feito (duplicatas, triplicatas, etc.), tornando-se necessário examinar como estes dados podem ser interpretados de uma maneira lógica. Nestes casos, os valores conhecidos são $\bar{X}$ e s, que são estimativas de μ e σ.

É de interesse saber qual o intervalo em que deve estar a média da população, μ, conhecendo-se a média das determinações, $\bar{X}$. Quando σ é conhecido, esse intervalo é dado pela equação

$$\mu = \bar{X} \pm z \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \tag{1.12}$$

em que N é o número de determinações a partir das quais foi obtida a média $\bar{X}$. O valor de z é tirado da Tab. 1.1. Mostra-se então que:

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \text{ com probabilidade de 68\%} \tag{1.13}$$

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{2\sigma}{\sqrt{N}}, \text{ com probabilidade de 95\% . . . etc.} \tag{1.14}$$

Entretanto, geralmente não se dispõe do desvio padrão, σ. Conhece-se apenas a sua estimativa, s. Neste caso não é correto usar os valores de z listados na Tab. 1.1, e o problema é resolvido substituindo-os pelos chamados valores t[(*)] (Tab. 1.2).

(*) O valor de t depende do número de observações. Quando N tende para infinito, os valores de t coincidem com os de z. Este parâmetro é conhecido como t de Student

Tabela 1.2 – Valores para o parâmetro t de Student, em função do número de determinações, para 95% e 99% de probabilidade(*)

Número de resultados (N)	95% de Probabilidade	99% de Probabilidade
2	12,71	63,66
3	4,30	9,93
4	3,18	5,84
5	2,78	4,60
6	2,57	4,03
7	2,45	3,71
8	2,37	3,50
9	2,31	3,36
10	2,26	3,25
11	2,23	3,17
12	2,20	3,11
13	2,18	3,06
14	2,16	3,01
15	2,15	2,98
16	2,13	2,95
17	2,12	2,92
18	2,11	2,90
19	2,10	2,88
20	2,09	2,86
∞	1,96	2,58

(*) É necessário frisar que, geralmente, os valores do parâmetro t de Student são listados em função do número de graus de liberdade ($N - 1$) e não em termos do número de resultados. (Veja E.M. Pugh e G.H. Winslow, The Analysis of physical measurements, Addison – Wesley, 1966)

Tem-se então uma nova equação matemática, análoga à equação (1.12)

$$\mu = \bar{X} \pm t \frac{s}{\sqrt{N}} \tag{1.15}$$

a qual foi desenvolvida por W. S. Gosset em 1908 (que assinava seus trabalhos pelo pseudônimo de Student) para compensar a diferença existente entre μ e $\bar{X}$ além de levar em conta que s é simplesmente uma aproximação de σ.

O problema consiste então na determinação do intervalo em que μ deve estar, com certa probabilidade, conhecendo-se $\overline{X}$, s e N, geralmente para N pequeno.

O intervalo $\overline{X} \pm t\, s/\sqrt{N}$ é chamado de intervalo de confiança da média, onde $\overline{X} - ts/\sqrt{N}$ e $\overline{X} + ts/\sqrt{N}$ são os limites de confiança da média. A probabilidade correspondente ao valor t da tabela é chamada de grau de confiança da média.

Exemplo:

Um indivíduo fez quatro determinações de ferro em uma certa amostra e encontrou um valor médio de 31,40% e uma estimativa do desvio padrão, s, de 0,11%. Qual o intervalo em que deve estar a média da população, com um grau de confiança de 95%?

O valor correspondente a quatro determinações e um grau de confiança de 95%, e é igual a 3,18 (Tab. 1.2). Aplicando-se a equação de Student:

$$\mu = \overline{X} \pm t \frac{s}{\sqrt{N}}$$

$$\mu = 31{,}40 \pm 3{,}18 \frac{0{,}11}{\sqrt{4}}$$

$$\mu = (31{,}40 \pm 0{,}17)\%.$$

Determina-se assim que a média da população, μ, deve estar entre os valores 31,23% e 31,57%, com um grau de confiança de 95%.

8. PROPAGAÇÃO DE ERROS

O resultado de uma análise é calculado a partir dos valores de outras grandezas medidas. Considere-se por exemplo, o caso de uma determinação, de cloreto em uma substância. Uma certa massa do material é pesado e dissolvido de maneira adequada e, a seguir, o Cl^- é precipitado com íons Ag^+ e pesado na forma de AgCl. O teor de cloreto na amostra é calculado pela equação(*):

(*) Neste texto, para maior simplicidade, considera-se indistintamente os conceitos de átomo-grama, fórmula-grama e molécula-grama (mol), bem como os conceitos de massa e peso (vide Cap. VII)

$$\%Cl = \frac{m_{AgCl}}{m_{amostra}} \times \frac{\text{Mol } Cl^-}{\text{Mol AgCl}} \times 100.$$

No cálculo do teor de Cl^- estão envolvidas duas quantidades medidas, quais sejam, a massa de AgCl e a massa da amostra. O problema é saber como os erros envolvidos nas pesagens da amostra e do precipitado AgCl, afetam o resultado final, isto é, deseja-se saber como os erros das grandezas envolvidas afetariam o resultado da análise.

Tabela 1.3 – Equações matemáticas utilizadas no cálculo da propagação de erros para as operações de soma, subtração, multiplicação e divisão(*)

R – Resultado calculado
$A, B, C,$ – quantidades a partir das quais R é obtido
E_R, E_A, E_B, E_C – Erros determinados absolutos em R, A, B e C.

$\frac{E_R}{R}, \frac{E_A}{A}, \frac{E_B}{B}, \frac{E_C}{C}$ – Erros determinados relativos em R, A, B e C.

s_R, s_A, s_B, s_C – Estimativa dos desvios-padrão absolutos de R, A, B e C.

$\frac{s_R}{R}, \frac{s_A}{A}, \frac{s_B}{B}, \frac{s_C}{C}$ – Estimativa dos desvios-padrão relativos de R, A, B e C.

R calculado como soma ou diferença	R calculado como produto ou quociente
$R = A + B - C$	$R = \frac{AB}{C}$
Erros determinados	Erros determinados
$E_R = E_A + E_B - E_C$	$\frac{E_R}{R} = \frac{E_A}{A} + \frac{E_B}{B} - \frac{E_C}{C}$
Erros indeterminados	Erros indeterminados
$s_R = \pm\sqrt{s_A^2 + s_B^2 + s_C^2}$	$\frac{s_R}{R} = \pm\sqrt{\left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{s_C}{C}\right)^2}$.

(*) Para o desenvolvimento de outras equações, consultar:
- G.L. Squires, Practical Physics, McGraw-Hill Book Co., 1968
- E.M. Pugh e G.H. Winslow, The Analysis of Physical Measurements, Addison-Wesley, 1966

Pode-se desenvolver equações para o cálculo da propagação de erros para os mais variados tipos de operações matemáticas. No entanto serão consideradas neste texto apenas as equações utilizadas no cálculo dos erros determinados e indeterminados envolvidos com as operações mais simples, as quais são, geralmente, suficientes para os cálculos analíticos mais comuns.

Exemplos:

a) Na análise de ferro contído em uma solução, usou-se nos cálculos um valor do volume da pipeta afetado por um erro de +1%. Nesta análise o elemento é determinado gravimetricamente na forma de Fe_2O_3. Entretanto, antes de ser pesado, o precipitado foi calcinado em uma temperatura na qual o óxido retém 2% de umidade. Calcular o erro resultante na concentração de ferro.

$$C_{Fe}\,(g/l) = \frac{m_{Fe_2O_3}}{V(ml) \times 10^{-3}} \times \frac{2\text{Mol Fe}}{\text{Mol } Fe_2O_3},$$

onde V(ml) = Volume da pipeta em mililitros.

Os erros das quantidades medidas aqui são erros determinados e a concentração de ferro é calculada a partir de um quociente.

Pela Tab. 1.3 tem-se que neste caso

$$\frac{E_R}{R} = \frac{E_A}{A} - \frac{E_B}{B},$$

em que E_A/A representa o erro determinado relativo na massa de Fe_2O_3 e E_B/B o erro determinado relativo no volume da pipeta. No problema, como estes erros foram dados em partes por cento:

$$\frac{E_A}{A} \times 100 = +2\%,$$

$$\frac{E_B}{B} \times 100 = +1\%$$

$$\frac{E_R}{R} \times 100 = +2 - (+1) = +1\%.$$

O erro relativo na concentração de Fe^{3+} será de +1% ou +10 partes por mil.

b) Supondo-se que o desvio-padrão de uma simples leitura na balança analítica é ±0,0001 g, calcular o desvio-padrão da pesagem de uma substância feita nesta balança.

A pesagem de uma substância é calculada pela diferença de duas leituras e pode ser descrita pela equação: $R = A - B$, em que R representa a massa da substância, B a leitura da massa do recipiente e A a leitura da massa do recipiente com a substância a ser pesada.

Tem-se neste caso a propagação de um erro indeterminado, onde o resultado é obtido pela diferença de duas grandezas medidas. Então, pela Tab. 1.3 tem-se que:

$$s_R = \pm \sqrt{s_A^2 + s_B^2}$$

$$s_R = \pm \sqrt{(0{,}0001)^2 + (0{,}0001)^2}$$

$$s_R = \pm\ 0{,}00014\ \text{g}.$$

c) Sabendo-se que o desvio-padrão de uma leitura do menisco de uma bureta de 50,00 ml é de ± 0,01 ml, calcular o desvio-padrão de uma medida de volume com esta bureta.

Como no caso anterior, o volume é obtido pela diferença entre duas leituras, devendo então ser calculado pela equação $R = A - B$. Este exemplo apresenta também a propagação de erro indeterminado.

Assim:

$$s_R = \pm \sqrt{s_A^2 + s_B^2}$$

$$s_R = \pm \sqrt{(0{,}01)^2 + (0{,}01)^2}$$

$$s_R = \pm\ 0{,}014\ \text{ml}$$

s_R representa o desvio-padrão da medida de volume e s_A e s_B os desvios de cada leitura de menisco.

d) Uma solução de NaOH 0,10 M é padronizada com biftalato de potássio. Quando se usa 0,8000 g de biftalato de potássio, o volume de NaOH gasto é 40,00 ml e quando se usa 0,0800 g, o volume gasto é 4,00 ml. Calcular o desvio-padrão relativo do resultado em cada caso. Que massa deve ser preferida na padronização da solução de NaOH. Admite-se que o desvio-padrão de uma leitura na balança é de ±0,0001 g e o de uma leitura de menisco é de ±0,01 ml.

A molaridade da solução de NaOH, que representa o resultado final da determinação, é obtido pela equação:

$$M = \frac{m'}{M_B \times V \times 10^{-3}}\ \text{(moles/l)},$$

onde:

m' = massa de biftalato de potássio;
M_B = peso molecular do biftalato de potássio;
V = volume da solução de NaOH gasto na padronização, em mililitros.

Como trata-se de erros indeterminados

$$\frac{s_R}{R} = \pm \sqrt{\left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2}.$$

Onde, no caso:

R = molaridade da solução de NaOH;
s_R = desvio-padrão absoluto da concentração da solução NaOH;
A = massa de biftalato de potássio;
s_A = desvio-padrão absoluto da massa de biftalato de potássio;
B = volume da solução de NaOH;
s_B = desvio-padrão absoluto do volume da solução de NaOH.

Através de cálculos idênticos aos desenvolvidos nos exemplos b) e c), determina-se que

$$s_A = \pm 0{,}00014 \text{ g}$$
$$s_B = \pm 0{,}014 \text{ ml}.$$

Desta forma, para

$$A = 0{,}8000 \text{ g e } B = 40{,}00 \text{ ml}$$

$$\frac{s_R}{R} = \pm \sqrt{\left(\frac{0{,}00014}{0{,}8000}\right)^2 + \left(\frac{0{,}014}{40{,}00}\right)^2}$$

$$\frac{s_R}{R} = \pm 4{,}0 \times 10^{-4}.$$

Então, o desvio-padrão relativo, em partes por mil, na concentração da solução de NaOH é:

$$\frac{s_R}{R} \times 1000 = \pm 0{,}4 \text{ partes por mil.}$$

Para $A = 0{,}0800$ g e $B = 4{,}00$ ml

$$\frac{s_R}{R} = \pm \sqrt{\left(\frac{0{,}00014}{0{,}0800}\right)^2 + \left(\frac{0{,}014}{4{,}00}\right)^2}$$

$$\frac{s_R}{R} = \pm 3{,}9 \times 10^{-3},$$

ou, tomando-se o desvio-padrão relativo em partes por mil

$$\frac{s_R}{R} \times 1\,000 \cong \pm 4 \text{ partes por mil.}$$

Este problema mostra que se na padronização do NaOH for tomado 0,0800 g e não 0,8000 g de biftalato de potássio, tem-se um desvio-padrão relativo do resultado dez vezes maior.

Quando dispõe-se de pouco material para análise, torna-se necessário calcular a massa mínima que deve ser tomada para que o desvio-padrão do resultado não ultrapasse um certo valor. As equações matemáticas necessárias para que tais cálculos sejam efetuados podem ser derivadas a partir daquelas contidas na Tab. 1.3.

9. REJEIÇÃO DE RESULTADOS

Quando são feitas várias medidas de uma mesma grandeza, um resultado pode diferir consideravelmente dos demais. A questão é saber se este resultado deve ser rejeitado ou não, pois ele afetará a média. Quando o erro pode ser atribuído a algum acidente ocorrido durante a análise o resultado deve ser rejeitado, mas quando o resultado discrepante não pode ser atribuído a nenhuma causa definida de erro, a sua rejeição deve ser decidida por critérios estatísticos.

Em análises químicas rotineiras, o número de medidas é geralmente pequeno. Dentre os vários testes estatísticos existe um, chamado teste Q, que é utilizado somente quando o número de resultados é inferior a 10, fato que o torna muito útil em química analítica.

O teste Q rejeita valores críticos com um nível de 90% de confiança, baseado nos valores críticos do quociente de rejeição, listados na Tab. 1.4.

Sua aplicação é feita da seguinte maneira:

(a) Colocar os valores obtidos em ordem crescente.

(b) Determinar a diferença existente entre o maior e o menor valor da série (faixa).

(c) Determinar a diferença entre o menor valor da série e o resultado mais próximo (em módulo).

(d) Dividir esta diferença (em módulo) pela faixa, obtendo um valor Q.

(e) Se $Q > Q_{90\%}$ (obtido através da Tab. 1.4), o menor valor é rejeitado.

(f) Se o menor valor é rejeitado, determinar a faixa para os valores restantes e testar o maior valor da série.

(g) Repetir o processo até que o menor e o maior valores sejam aceitos.

(i) Se o menor valor é aceito, então o maior valor é testado e o processo é repetido até que o maior e o menor valores sejam aceitos.

(j) Quando a série de medidas é constituída por três valores, aparentemente um valor será duvidoso, de modo que somente um teste precisa ser feito.

Tabela 1.4 – Valores críticos do quociente de rejeição Q, com 90% de confiança

Número de resultados (N)	Q 90%
2	–
3	0,94
4	0,76
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41

Exemplo: Uma análise de cobre, envolvendo dez determinações, resultou nos seguintes valores porcentais:

% Cu: 15,42; 15,51; 15,52; 15,53; 15,68; 15,52; 15,56; 15,53; 15,54; 15,56.

Determinar quais resultados requerem rejeição.

Ordenando-se os resultados em ordem crescente:

% Cu: 15,42; 15,51; 15,52; 15,52; 15,53; 15,53; 15,54; 15,56; 15,56; 15,68.

Menor valor = 15,42 $\qquad n = 10$

Faixa = 15,68 - 15,42 $\qquad Q_{90\%} = 0,41$

$$Q = \frac{|15,42 - 15,51|}{15,68 - 15,42} = \frac{0,09}{0,26} = 0,35.$$

Como $Q < Q_{90\%}$, o valor 15,42 é aceito

Maior valor = 15,68 $\quad n = 10$
Faixa = 15,68 - 15,42 $\quad Q_{90\%} = 0,41$

$$Q = \frac{|15,68 - 15,56|}{15,68 - 15,42} = \frac{0,12}{0,26} = 0,46.$$

Como $Q > Q_{90\%}$, o valor 15,68 é rejeitado.

Com os valores restantes, o menor valor é testado novamente

Menor valor = 15,42 $\quad n = 9$
Faixa = 15,56 - 15,42 $\quad Q_{90\%} = 0,44$

$$Q = \frac{|15,42 - 15,51|}{15,56 - 15,42} = \frac{0,09}{0,14} = 0,64.$$

Como $Q > Q_{90\%}$, o valor 15,42 é então rejeitado.

Testa-se então o maior valor, que agora é 15,56%. Como o seu valor mais próximo é 15,56, verifica-se que ele é aceito, porquanto $Q = 0$.

O menor valor da série (agora 15,51%) é então novamente testado.

Menor valor = 15,51 $\quad n = 8$
Faixa = 15,56 - 15,51 $\quad Q_{90\%} = 0,47$

$$Q = \frac{|15,51 - 15,52|}{15,56 - 15,51} = \frac{0,01}{0,05} = 0,2.$$

Como $Q < Q_{90\%}$, então o valor 15,51% também é aceito.

O maior e o menor valores foram aceitos pelo teste Q, indicando que a série de medidas não deve conter os valores críticos 15,42% e 15,68%, com 90% de confiabilidade.

Tal série de resultados, segundo o teste Q, deverá conter somente os valores:

% Cu: 15,51; 15,52; 15,52; 15,53; 15,53; 15,54; 15,56; 15,56.

A validade da aceitação ou rejeição dos resultados é uma função do número de medidas da série examinada. Por exemplo, o teste Q tem uma alta tolerância com respeito a aceitação de valores, quando o número de medidas é pequeno, permitindo a aceitação de resultados que diferem significativamente entre si. Para um número maior de medidas ($N > 5$), a tolerância é menor e os resultados aceitos mostram menores diferenças significativas, com relação aos valores associados na série.

Este teste (como qualquer outro) deve ser usado criteriosamente, para evitar conclusões errôneas. Por exemplo, considere-se a seguinte série de resultados:

X: 30,30; 30,30; 30,28.

A simples aplicação do teste Q levaria a rejeição do valor 30,28, que na realidade deve ser retido na série. Às vezes é aconselhável (quando se tem de 3 a 5 dados e há somente um valor duvidoso) usar a mediana(*) dos valores em vez do valor médio, pois a mediana não é influenciada pelo valor discrepante.

(*) Para a determinação do valor de uma mediana deve-se, inicialmente, ordenar os valores numéricos do conjunto de medidas em ordem crescente (ou decrescente) e, em seguida, verificar se o número de medidas é par ou ímpar. Se for ímpar, a mediana é tomada como sendo o valor central, de modo a se ter o mesmo número de valores acima e abaixo deste valor

Ex: 4,78; 4,81; 4,89; 4,95; 4,99 – Mediana = 4,89.

Se o número de valores é par, então a mediana é tomada como sendo a média entre os dois valores centrais da população

Ex: 35,44; 35,78; 35,81; 36,04; 36,10; 36,19; 36,38; 36,68;

$$\text{Mediana} = \frac{36,04 + 36,10}{2} = 35,07$$

CAPÍTULO II

NATUREZA FÍSICA DOS PRECIPITADOS

Para ser usado em análise gravimétrica, um precipitado deve ser suficientemente insolúvel para que as perdas por solubilidade sejam desprezíveis. Esta, entretanto, não é a única propriedade requerida. O precipitado deve ser também facilmente filtrável e lavável e não deve arrastar impurezas da solução em que é formado.

A facilidade com que um precipitado é filtrado, assim como a sua pureza, depende do tamanho, forma e carga elétrica das partículas, dentre outras propriedades. As partículas devem ser suficientemente grandes de modo a não passarem através dos poros do meio filtrante empregado. O tamanho delas depende do precipitado em particular e também das condições de precipitação.

O sulfato de bário, cloreto de prata e óxido de ferro hidratado exemplificam, respectivamente, os tipos de precipitado cristalino, coagulado e gelatinoso. Estes três tipos de precipitado diferem entre si, principalmente, quanto ao tamanho das partículas.

No caso do sulfato de bário, as partículas crescem até atingirem um tamanho em que podem ser filtradas (de 0, 1a 1,0 μ). Em outros casos o crescimento das partículas não ocorre além de um certo tamanho, e estas passam através dos poros do meio filtrante.

Para que estes precipitados possam ser filtrados é necessário criar condições para tal, de modo que as partículas dispersas se aglomerem em partículas maiores. Nos aglomerados, as partículas são unidas por forças de coesão relativamente fracas e para mantê-las assim é preciso lavá-las com um eletrólito.

Nos precipitados gelatinosos as partículas não crescem além de um certo tamanho. É o caso do óxido de ferro hidratado, cujas partículas medem cerca de 0,02 μ ou menos.

O cloreto de prata também exemplifica um precipitado cujas partículas não crescem além da faixa de medidas características das partículas coloidais, apesar de serem maiores que as do óxido de ferro hidratado. O AgCl é um

exemplo de precipitado coagulado que, como no caso dos precipitados gelatinosos, devem ser aglomerados antes da filtração.

1. FORMAÇÃO DOS PRECIPITADOS

Na formação de um precipitado é necessário considerar duas etapas: a nucleação e o crescimento dos cristais.

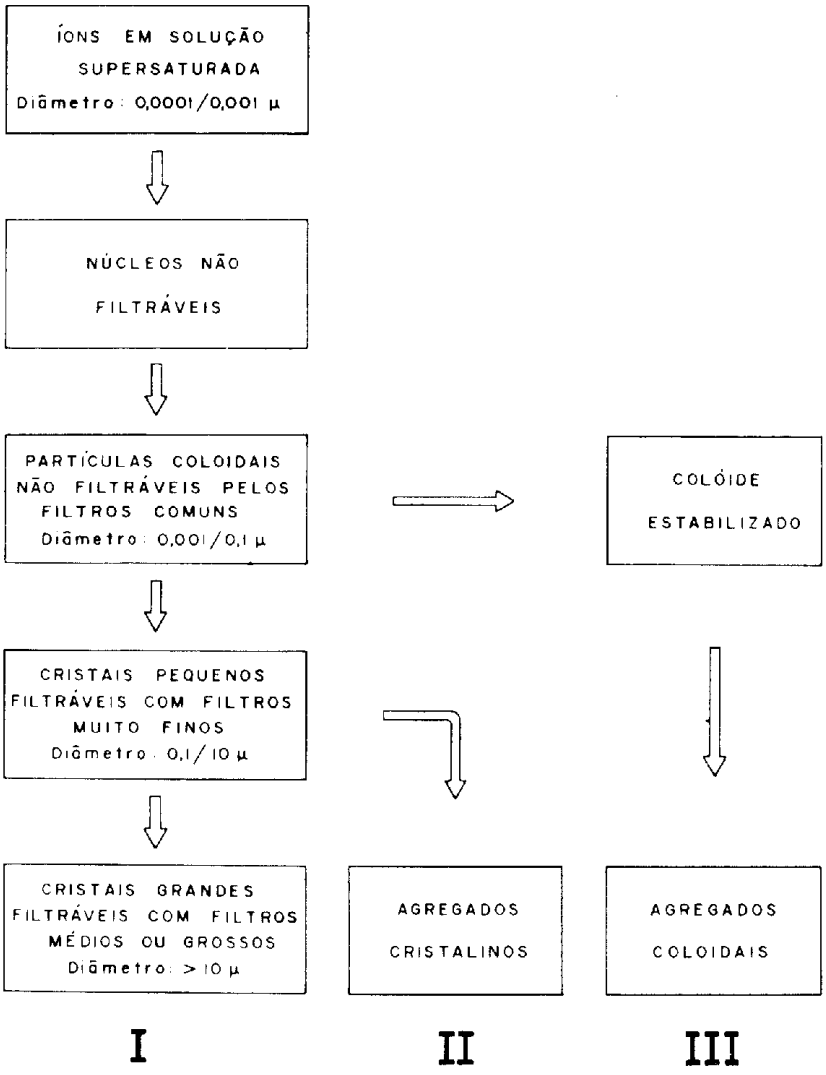


Figura 2.1 – Estágios observados na formação dos precipitados

A Fig. 2.1 mostra esquematicamente como são formados os precipitados. Por este esquema pode-se verificar que para ocorrer precipitação é preciso ter-se inicialmente uma solução supersaturada da substância de interesse, considerando-se uma certa temperatura T, constante. Sendo uma solução supersaturada instável nesta temperatura, ela tende a precipitar o excesso de soluto até atingir o estado de equilíbrio (solução saturada).

A primeira etapa da precipitação é a nucleação ou formação dos núcleos primários. A maneira como são formados, assim como o tamanho dos núcleos primários não são bem definidos ainda. Acredita-se que eles sejam formados por alguns pares de íons.

Os núcleos não são estáveis e crescem até atingirem o tamanho das partículas coloidais e daí em diante, ou param neste estágio (caso do AgCl e do $Fe(OH)_3$) ou continuam a crescer até se formarem cristais grandes, como é observado na precipitação do $BaSO_4$.

Por esta razão é necessário coagular as partículas coloidais para que possam ser filtradas, seguindo-se o caminho III da Fig. 2.1.

Na precipitação inadequada do $BaSO_4$ formam-se partículas pequenas que podem passar pelo filtro, mas que ao mesmo tempo, são muito grandes para serem coaguladas, de acordo com o caminho II da Fig. 2.1.

Na realidade, procura-se forçar a marcha da precipitação a seguir um dos caminhos propostos, sem, no entanto, eliminar as outras possibilidades.

2. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

O tamanho e o hábito dos cristais, além de dependerem do precipitado em particular, dependem também das condições de formação do precipitado e do envelhecimento ou recristalização do mesmo.

O efeito das condições de precipitação sobre o tamanho das partículas foi estudado pela primeira vez por Von Weimarn, que expressou o efeito das concentrações dos reagentes através da equação:

$$\text{Grau de dispersão} = \frac{K(Q - S)}{S},$$

onde,

S = solubilidade do precipitado no estado de equilíbrio;

Q = concentração dos íons em solução no instante anterior ao da precipitação;

K = constante;

$(Q - S)$ = grau de supersaturação.

A relação $(Q - S)/S$ é chamada de grau de supersaturação relativa. A constante K depende da natureza do precipitado e de outros fatores como temperatura e viscosidade da solução.

Segundo a equação de Von Weimarn, quanto maior a concentração dos reagentes, maior o grau de dispersão e menor o tamanho das partículas.

Isto está de acordo com o fato de que para obter-se partículas maiores é necessário adicionar-se soluções diluídas dos reagentes. Por esta razão é comum em análise gravimétrica recomendar-se o uso de solução reagente diluída, e que a mesma seja adicionada lentamente e com agitação. A finalidade deste procedimento é manter um baixo grau de supersaturação durante a precipitação. Obviamente uma maneira para se manter baixo grau de supersaturação é fazer a precipitação em condições em que sua solubilidade seja alta, mas, como isso levaria a perdas do precipitado, o que se faz na prática é realizar a precipitação em condições de alta solubilidade e variar as condições no decorrer da precipitação. Este processo pode ser realizado efetuando-se a maior parte da precipitação a partir de uma solução quente. A seguir a solução é resfriada de tal modo que o fator S diminua e o precipitado se forme quantitativamente.

Outra alternativa é precipitar o composto de interesse em um meio mais ácido possível, aumentando-se gradualmente o pH no decorrer da precipitação, de modo que esta seja quantitativa.

Uma aplicação desta técnica é a precipitação do oxalato de cálcio, que se inicia ao se adicionar ácido oxálico a uma solução de cálcio a quente e ácido suficiente para impedir a precipitação. A seguir goteja-se amônia na solução para que o pH aumente lentamente. O precipitado então se forma em condições de alta solubilidade, resultando na formação de partículas grandes.

Uma maneira elegante de se realizar uma precipitação em condições de alta solubilidade, a qual vai sendo reduzida gradualmente até que a precipitação seja quantitativa, é a chamada "precipitação de uma solução homogênea", que será discutida mais adiante.

Apesar da importância e da utilidade da equação de Von Weimarn deve-se considerar que a mesma só tem significado qualitativo, e não explica o fato de haver um aumento do tamanho das partículas para baixas concentrações dos reagentes, como pode ser visto na Fig. 2.2.

3. ENVELHECIMENTO DOS PRECIPITADOS

É comum nos procedimentos gravimétricos deixar o precipitado repousar, na presença da água mãe, durante um determinado tempo, antes de ser filtrado. Nesse tempo ocorre um envelhecimento do precipitado. Este envelhecimento foi definido como o conjunto de transformações irreversíveis que

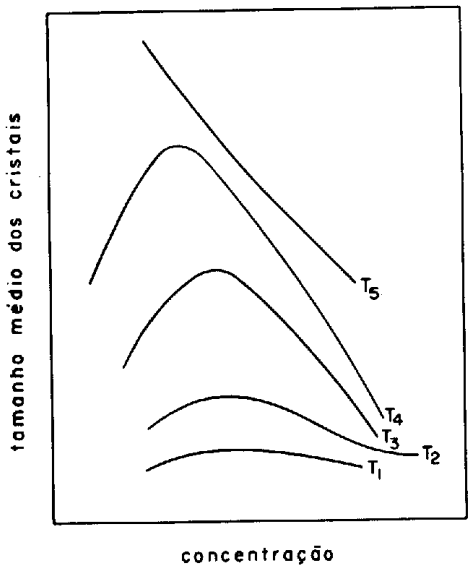


Figura 2.2 – Relação existente entre o tamanho das partículas e a concentração do agente precipitante para várias temperaturas, segundo a equação de Von Weimarn

ocorrem num precipitado depois que ele se formou e é também chamado de digestão do precipitado.

Durante este processo as partículas pequenas tendem a dissolver-se e re-precipitar-se sobre a superfície dos cristais maiores. Este fenômeno e chamado "amadurecimento de Ostwald" e ocorre porque as partículas menores são mais solúveis que as maiores, de tal modo que uma solução contendo partículas pequenas é supersaturada em relação a uma solução que contém partículas grandes, o que provoca um crescimento das partículas maiores a custa da dissolução das menores.

Por outro lado, certos precipitados como o sulfato de chumbo e sulfato de bário, quando recém-precipitados, consistem de partículas imperfeitas e floculosas, mas, após o envelhecimento, tornam-se mais perfeitas e compactas. Neste caso ocorre dissolução de material dos vértices e arestas do cristal que se depositam sobre a superfície do mesmo. Este processo, que em analogia ao caso anterior, é acompanhado de uma redução da área superficial, é chamado de "amadurecimento interno de Ostwald".

Com alguns precipitados não ocorre crescimento das partículas durante a digestão, especialmente compostos de solubilidade muito baixa, como AgCl e $Fe(OH)_3$, que continuam como partículas coloidais.

Para precipitados gelatinosos, como o $Fe(OH)_3$, a solubilidade sendo muito pequena não permite um crescimento do cristal a uma velocidade significativa. Na realidade, há um certo crescimento cristalino nas partículas de $Fe(OH)_3$, mas não chega a ser de utilidade prática, em termos de facilitar a filtração.

Um fato importante a considerar é que os precipitados gelatinosos adsorvem impurezas facilmente, devido a grande área superficial, sendo, algumas vezes, necessário reprecipitá-los antes de filtrá-los. Durante a reprecipitação, a concentração das impurezas na solução é reduzida a um nível mais baixo e conseqüentemente a adsorção será bem menor.

4. CONTAMINAÇÃO DOS PRECIPITADOS

Os precipitados podem arrastar da solução outros constituintes que são normalmente solúveis e que nem sempre são removidos por simples lavagem, causando assim sua contaminação.

Estas impurezas que acompanham os precipitados constituem a maior fonte de erros na análise gravimétrica. Elas podem se incorporar aos precipitados por meio de coprecipitação ou pela pós-precipitação.

Coprecipitação

A coprecipitação é o processo pelo qual substâncias solúveis se incorporam aos precipitados durante sua formação. Por exemplo, o precipitado de $BaSO_4$, proveniente da mistura de soluções de $BaCl_2$ e Na_2SO_4, pode estar contaminado com sulfato de sódio, ainda que este sal seja bastante solúvel em água.

A coprecipitação pode se dar de duas maneiras:

a) por formação de soluções sólidas;
b) por adsorção na superfície.

a) Coprecipitação por formação de soluções sólidas

Na coprecipitação por formação de uma solução sólida, o íon contaminante é capaz de substituir o ânion ou cátion na rede cristalina do precipitado. Normalmente esta substituição ocorre com íons de mesmo tamanho e mesma carga, por exemplo, $PbSO_4$ e $BaSO_4$ ou ainda $BaSO_4$ e $BaCrO_4$, mas pode envolver também íons de mesmo tamanho e cargas diferentes, porém com fórmulas químicas semelhantes, tais como $BaSO_4$ e $KMnO_4$.

Se em um processo de precipitação pode ocorrer a contaminação por formação de solução sólida, a purificação do precipitado resultante, geralmente,

não é possível. Um modo de se contornar o problema é colocar a substância contaminante sob outra forma química antes da precipitação. Por exemplo, a coprecipitação de $BaCrO_4$ no $BaSO_4$ pode ser evitada se o íon CrO_4^{2-} for reduzido a Cr^{3+}, antes da precipitação.

b) Coprecipitação por adsorção na superfície

Neste tipo de coprecipitação a impureza é adsorvida na superfície do precipitado e, à medida que as partículas crescem, o íon contaminante fica ocluído. Ao contrário do que acontece no caso anterior, estes íons não formam uma parte do retículo, isto é, eles não substituem cátions nem ânions no precipitado normal. Porém, como resultado desta oclusão, aparecem imperfeições na estrutura cristalina do precipitado.

Em soluções iônicas a adsorção é de origem elétrica. A superfície das partículas adquire uma carga elétrica e atrai os íons de carga oposta presentes na solução. Existem diferenças básicas na adsorção dos diversos tipos de precipitados. Para o caso da adsorção em precipitados cristalinos considere-se o sulfato de bário. Quando o $BaSO_4$ é precipitado pela adição lenta de íons Ba^{2+} a uma solução de sulfato de sódio, o íon sulfato estará em excesso durante a precipitação, e a primeira camada de adsorção será então de íons sulfato. Desta maneira a superfície do cristal adquire uma carga negativa que atrai íons Na^+ da solução e o sulfato de bário fica com uma camada de sulfato de sódio adsorvida sobre ele. Se por outro lado o $BaSO_4$ estiver imerso numa solução de cloreto de bário, os íons Ba^{2+} adsorvidos primariamente darão à superfície uma carga positiva que atrairá ânions cloreto da solução, de modo que, ao adicionar-se sulfato de sódio a uma solução de cloreto de bário, o precipitado de $BaSO_4$ estará contaminado com cloreto de bário.

Desta maneira, o tipo de contaminante depende da ordem de adição dos reagentes. Quando se adiciona íons Ba^{2+} a uma solução contendo íons SO_4^{2-}, haverá contaminação com sulfato de algum cátion estranho. Analogamente, adicionando-se íons SO_4^{2-} a uma solução contendo íons Ba^{2+} ocorrerá a adsorção de um sal constituído de um ânion estranho e o cátion Ba^{2+}.

Um fato importante a considerar é que a coprecipitação é tanto maior quanto menor a solubilidade do sal contaminante.

No processo de crescimento dos precipitados cristalinos as impurezas inicialmente vão ficando presas dentro do cristal, e por esta razão não podem ser arrastadas por lavagem dos precipitados.

A adsorção de íons sobre precipitados coagulados, como por exemplo em AgCl, ocorre pelo mesmo mecanismo descrito para precipitados cristalinos. Entretanto a diferença básica está no fato de que nos precipitados coagulados as partículas não crescem além do tamanho de partículas coloidais e, assim sendo,

as impurezas adsorvidas podem ser arrastadas por lavagem do precipitado. A coagulação das partículas envolve uma força de coesão fraca entre elas, de sorte que um líquido de lavagem pode penetrar em todas as partes do sólido. Por exemplo, o AgCl é lavado com ácido nítrico, um eletrólito que evita a peptização do colóide coagulado. Os íons da solução de lavagem substituem os íons originalmente adsorvidos e devem ser facilmente eliminados na secagem do precipitado. No exemplo citado, o HNO_3 é decomposto e volatilizado a 100°C.

A adsorção sobre precipitados gelatinosos pode ser ilustrada considerando-se o óxido de ferro hidratado.

As partículas constituintes destes precipitados são muito pequenas (daí o precipitado possuir uma superfície específica muito grande) e por isso o fenômeno da adsorção adquire uma importância vital na determinação das propriedades e comportamento destas partículas. A quantidade de impurezas adsorvidas é muito grande e não pode ser eliminada por simples lavagem prolongada.

As cargas elétricas destas partículas dependem do pH da solução. O óxido de ferro hidratado está carregado positivamente em pH menores que 8,5 e negativamente em pH maiores que 8,5. Desta maneira a natureza das partículas adsorvidas dependerá do pH da solução.

Assim, o $Fe(OH)_3$ precipitado em pH baixo adsorve fortemente ânions nitrato e sulfato, mas adsorve pouco outros cátions. Acima de pH 10, por outro lado, os cátions são fortemente adsorvidos, mas não os ânions.

Os precipitados gelatinosos devem também ser lavados com eletrólitos para evitar a peptização e ajudar a deslocar as impurezas adsorvidas. Para a lavagem de $Fe(OH)_3$ utiliza-se preferencialmente o NH_4NO_3 porque os íons NO_3^- sendo fortemente adsorvidos deslocam com maior facilidade as impurezas adsorvidas e, além disso, são decompostos com facilidade durante o aquecimento do precipitado.

Pós-precipitação

Algumas vezes, quando o precipitado principal é deixado em repouso em contato com a água mãe, uma segunda substância pode precipitar lentamente por reação com o agente precipitante e depositar-se sobre a superfície das partículas do precipitado de interesse. Este fenômeno é chamado de pós-precipitação.

Um exemplo clássico deste processo ocorre quando o oxalato de cálcio é precipitado na presença de magnésio. O oxalato de magnésio não precipita de imediato porque apresenta uma tendência em formar soluções supersaturadas. Assim, se o precipitado de cálcio for filtrado imediatamente, pouco ou nenhum magnésio será arrastado. Mas, se a solução for deixada em repouso por

algum tempo (mais que uma hora) o oxalato de magnésio vai pós-precipitar e contaminar o precipitado de cálcio.

Outro exemplo característico é a pós-precipitação do sulfeto de zinco sobre o sulfeto de cobre (II). O sulfeto de cobre (II) é precipitado quantitativamente em meio ácido, pela adição de um excesso de H_2S, mas nestas condições o sulfeto de zinco não precipita. Numa solução que coexistem íons Cu^{2+} e Zn^{2+}, o CuS pode ser precipitado e, se filtrado de imediato, estará praticamente livre da contaminação de íons Zn^{2+}. Se, ao contrário, permanecer em contato com a solução durante um período de tempo apreciável, as partículas de CuS serão contaminadas com um precipitado de ZnS. A grandeza da contaminação dependerá, em parte, do tempo, já que a quantidade de impureza pós-precipitada aumenta com o tempo de repouso da solução. O efeito produzido é o mesmo se íons Zn^{2+} estiverem presentes antes da precipitação do CuS ou forem adicionados à solução após a formação do precipitado de CuS.

Neste caso a pós-precipitação é provavelmente um fenômeno de adsorção, já que o CuS é precipitado na presença de um excesso de H_2S e conseqüentemente o íon S^{2-} é adsorvido formando a primeira camada de adsorção. Esta atrai íons Zn^{2+} para formar a camada secundária de íons, de tal modo que o produto de solubilidade de ZnS é alcançado na região do contra-íon e, como resultado, o ZnS precipita sobre as partículas de CuS.

5. PRECIPITAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO HOMOGÊNEA

Nos procedimentos gravimétricos clássicos aconselha-se adicionar lentamente uma solução diluída do reagente precipitante, acompanhado de agitação. A finalidade é manter um baixo grau de supersaturação durante a precipitação, o que resultaria na obtenção de partículas maiores, mais perfeitas e mais puras, de acordo com a teoria de Von Weimarn.

No entanto, mesmo usando-se este procedimento cria-se uma zona de contato entre duas soluções relativamente concentradas, surgindo inúmeras partículas pequenas.

Para ilustrar melhor o que acontece, considere uma gota de uma solução de nitrato de chumbo sendo colocada numa solução de cromato de potássio, sem agitação. Os íons Pb^{2+} migrarão para a solução de cromato, e os íons CrO_4^{2-} migrarão para a solução de chumbo. Na interface das duas soluções precipita o cromato de chumbo e reduz a concentração dos dois íons. As partículas de cromato de chumbo em contato com a solução de chumbo estará numa região de excesso de íons Pb^{2+} e, por isso, adsorverá íons Pb^{2+} na primeira camada de adsorção tornando-se carregadas positivamente. Analogamente, as partículas de cromato de chumbo em contato com a solução de cromato adsorverá

íons CrO_4^{2-} tornando-se eletricamente negativas. Logo, algumas das partículas tendem a arrastar cátions e outras ânions, de maneira que os dois tipos de impurezas estarão presentes no precipitado formado. Esta situação existe enquanto os íons migram um na direção do outro para formar mais partículas. Como resultado, os precipitados formados pela mistura de duas soluções são impuros e consistem principalmente de partículas pequenas.

Na técnica de precipitação de uma solução homogênea o reagente precipitante não é adicionado como tal, mas é gerado por meio de uma reação química cineticamente lenta e homogênea em todo seio da solução, resultando na formação de cristais maiores e mais puros.

Esse tipo de precipitação pode ser aplicado para qualquer sistema no qual o reagente de interesse possa ser gerado lenta e uniformemente. As mudanças físicas do meio que podem ser usadas incluem a volatilização de um solvente orgânico ou da amônia, causando um decréscimo na solubilidade do composto, ou um abaixamento do pH da solução. As reações químicas úteis são aquelas que podem gerar o íon ou composto de interesse ou que produzam íons H^+ ou OH^- a fim de aumentar ou abaixar o pH da solução. É claro que a reação não deve ser muito lenta para não consumir muito tempo na análise, bem como não deve ser tão rápida a ponto de causar uma concentração local excessiva.

É muito comum neste processo o uso da hidrólise da uréia em solução quente produzindo amônia e dióxido de carbono, aumentando o pH do meio:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \xrightarrow{100°C} 2NH_3 + CO_2.$$

A uréia é usada na precipitação de hidróxidos de certos metais, e os precipitados assim formados apresentam propriedades mais convenientes para uma análise gravimétrica que o precipitado obtido pela simples adição de amônia.

Num outro exemplo refere-se à precipitação de íons Pb^{2+} com íons CrO_4^{2-}. Neste caso os íons CrO_4^{2-} são gerados lentamente na solução pela reação entre íons Cr^{3+} e BrO_3^-, representado pela equação:

$$5Cr^{3+} + 3BrO_3^- + 11H_2O \rightleftarrows 5HCrO_4^- + 3/2Br_2 + 17H^+$$

Comparando-se o precipitado obtido através desta técnica e o mesmo precipitado obtido pela técnica convencional, isto é, pela adição direta de $K_2Cr_2O_7$, observa-se apreciáveis diferenças entre os mesmos. O precipitado obtido pela técnica da precipitação de uma solução homogênea apresenta o aspecto de grandes agulhas de cor alaranjada escura. Este precipitado é pouco volumoso e fácil de transferir para o filtro. Por outro lado, o mesmo precipitado obtido pela precipitação convencional apresenta uma cor amarelo claro, que por digestão transforma-se em alaranjado claro, e se forma como uma suspensão coloidal coagulada, difícil de ser transferida para o filtro e que tende a aderir nas paredes do béquer.

Existem muitos exemplos de reações que podem ser usadas para gerar íons ou moléculas específicas. Por exemplo, usa-se sulfato de etila para gerar íons sulfato, cloridrina de propileno (1-cloropropanol-2) para gerar íons cloreto, oxalato de etila para gerar íons oxalato, fosfato de etila para gerar íons fosfato, e a oxidação de iodo pelo clorato para formar íons iodato.

Finalmente, sobre a aplicação do método, a precipitação de uma solução homogênea é usada para melhorar separações, estudar e reduzir coprecipitações, formar partículas cristalinas grandes, e para produzir precipitados mais puros e fáceis de filtrar.

CAPÍTULO III

VOLUMETRIA DE NEUTRALIZAÇÃO

A volumetria de neutralização ou volumetria ácido-base é um método de análise baseado na reação entre os íons H_3O^+ e OH^-[*].

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O$$

cuja extensão e governada pelo produto iônico da água.

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

À primeira vista pode-se pensar que a reação entre quantidades equivalentes de um ácido e de uma base resultaria sempre em uma solução neutra. Entretanto isto não é sempre verdade, por causa dos fenômenos de hidrólise que acompanham as reações entre ácidos fortes e bases fracas ou ácidos fracos e bases fortes.

Além disso, a detecção do ponto final na volumetria ácido-base pode se tornar difícil devido a efeitos tamponantes gerados no meio reagente, que podem prejudicar a ação dos indicadores.

Estas características dos sistemas ácido-base devem ser bem conhecidas e estar sob controle durante a realização de uma análise por neutralização, razão pela qual o comportamento de tais sistemas será estudado mais detalhadamente a seguir, através das curvas de titulação de alguns sistemas ácido-base mais comuns.

---

[*] Simplificadamente, $H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$

1. TITULAÇÃO DE ÁCIDOS FORTES COM BASES FORTES[1]

a) Construção das curvas de titulação

As curvas de titulação, no caso das reações de neutralização, são obtidas tomando-se os valores de pH da solução em função do volume do titulante ou da fração titulada. A obtenção dos dados para a construção de tais curvas é feita calculando-se o pH da solução após cada adição do titulante.

Nestes cálculos admite-se que a reação entre o ácido e a base é completa e considera-se a solução resultante como uma mistura do ácido ou da base em excesso e do sal formado, dependendo da localização dos pontos considerados (antes ou depois do ponto de equivalência). Obviamente no ponto de equivalência, o problema se resume no cálculo do pH de uma solução contendo o sal formado pela reação entre o ácido forte e a base forte.

Considere-se a titulação de 50,0 ml de solução de HCl 0,100 *M* com uma solução de NaOH 0,100 *M*. Calcular o pH da solução, após a adição de 25,0 ml, 50,0 ml e 100,0 ml da solução padrão da base. Calcular também o pH inicial da solução (V_b = 0 ml).

Antes da titulação ser iniciada (V_b = 0 ml) necessita-se somente calcular o pH de uma solução 0,100 *M* de HCl. Neste caso a concentração hidrogeniônica é calculada pela equação(*)

$$[H^+] = C_{HCl} \tag{3.1}$$

Como

$$C_{HCl} = 0{,}100\,M.$$

Segue-se que

$$[H^+] = 0{,}100\,M,$$

e portanto

$$pH = 1{,}00.$$

O cálculo do pH da solução após a adição de 25,0 ml da base (V_b = = 25,0 ml) ilustra a maneira de se determinar o pH para os pontos que ocorrem antes do ponto de equivalência. Nestes casos tem-se uma solução contendo excesso de ácido e o sal formado na reação. O problema então se resume

(*) Mais rigorosamente seria necessário considerar a equação $[H^+] = C_{HCl} + [OH^-]$. Entretanto, como neste caso $[OH^-] \ll C_{HCl}$, a equação acima pode ser aproximada para $[H^+] = C_{HCl}$

em calcular a concentração de ácido clorídrico da solução resultante, uma vez que o NaCl não tem efeito sobre o pH do meio.

$$C_{HCl} = \frac{n^*_{HCl}}{V}, \tag{3.2}$$

em que n^*_{HCl} é o número de moles de HCl que restou sem reagir e V é o volume total da solução.

Mas

$$n^*_{HCl} = n_{HCl} - n_{NaOH}, \tag{3.3}$$

em que n_{HCl} corresponde ao número de moles do HCl presentes inicialmente, e n_{NaOH} corresponde ao número de moles de NaOH adicionados.

Substituindo-se a Eq. (3.3) na Eq. (3.2).

$$C_{HCl} = \frac{n_{HCl} - n_{NaOH}}{V} \tag{3.4}$$

Por outro lado,

$$n_{HCl} = V_a M_a, \tag{3.5}$$

$$n_{NaOH} = V_b M_b, \tag{3.6}$$

e

$$V = V_a + V_b, \tag{3.7}$$

onde V_a e M_a correspondem, respectivamente, ao volume e a molaridade do ácido, V_b e M_b ao volume e a molaridade da base e V o volume total da so-solução.

Substituindo-se as Eqs. (3.5), (3.6) e (3.7) na Eq. (3.4), tem-se

$$C_{HCl} = \frac{V_a M_a - V_b M_b}{V_a + V_b}. \tag{3.8}$$

Assim, de acordo com a equação (3.1) tem-se que:

$$[H^+] = \frac{V_a M_a - V_b M_b}{V_a + V_b}. \tag{3.9}$$

Resolvendo-se numericamente a Eq. (3.9) para o caso em questão, obtém-se

$$[H^+] = \frac{(50{,}0 \times 0{,}100 - 25{,}0 \times 0{,}100) \times 10^{-3}}{(50{,}0 + 25{,}0) \times 10^{-3}}$$

$$[H^+] = \frac{2{,}50}{75{,}0}$$

$$[H^+] = 3{,}33 \times 10^{-2} M$$

$$pH = 1{,}48.$$

Ao se adicionar 50,0 ml de NaOH atinge-se o ponto de equivalência do sistema. Neste ponto da titulação tem-se que

$$V_a M_a = V_b M_b, \tag{3.10}$$

e, portanto, o número de moles de NaOH adicionados é igual ao número de moles de HCl originalmente presente. Assim sendo tem-se uma solução de NaCl, onde,

$$[Na^+] = [Cl^-] = \frac{50{,}0 \times 0{,}100}{100{,}0} = 5{,}00 \times 10^{-2} M.$$

Como todo íon H^+ e todo íon OH^- desta solução provém da dissociação da água, tem-se que

$$[H^+] = [OH^-]. \tag{3.11}$$

Substituindo-se a expressão de $[OH^-]$ da Eq. (3.11) na expressão do produto iônico da água

$$[H^+]\,[OH^-] = 1{,}00 \times 10^{-14}, \tag{3.12}$$

tem-se

$$[H^+]^2 = 1{,}00 \times 10^{-14}$$

$$[H^+] = 1{,}00 \times 10^{-7} M$$

$$pH = 7{,}00.$$

O cálculo do pH da solução após a adição de 75,0 ml da base padrão (V_b = 75,0 ml) ilustra a maneira de se calcular o pH nos pontos da curva que ocorrem após o ponto de equivalência da titulação. Como neste caso tem-se uma solução contendo excesso da base e o sal formado na reação, o problema resume-se em calcular a concentração de NaOH da solução resultante. Sendo uma base forte pode-se escrever

$$[OH^-] = C_{NaOH}, \tag{3.13}$$

por sua vez,

$$C_{NaOH} = \frac{n^*_{NaOH}}{V}, \tag{3.14}$$

onde n^*_{NaOH} é o número de moles de NaOH que restou sem reagir e que pode ser calculado através da equação

$$n^*_{NaOH} = n_{NaOH} - n_{HCl} \tag{3.15}$$

em que n_{NaOH} e n_{HCl} tem o mesmo significado que na Eq. (3.3). Substituindo-se a Eq. (3.15) na Eq. (3.14) chega-se a

$$C_{NaOH} = \frac{n_{NaOH} - n_{HCl}}{V}. \tag{3.16}$$

Levando-se os valores de n_{HCl}, n_{NaOH} e V das Eqs. (3.5), (3.6) e (3.7) na Eq. (3.16) tem-se:

$$C_{NaOH} = \frac{V_b M_b - V_a M_a}{V_a + V_b} \tag{3.17}$$

Substituindo-se o valor de C_{NaOH} da Eq. (3.17) na Eq. (3.13)

$$[OH^-] = \frac{V_b M_b - V_a M_a}{V_a + V_b} \tag{3.18}$$

No caso particular em questão

$$[OH^-] = \frac{(75{,}0 \times 0{,}100 - 50{,}0 \times 0{,}100) \times 10^{-3}}{(75{,}0 + 50{,}0) \times 10^{-3}}$$

$$[OH^-] = \frac{2{,}50}{125{,}0} = 2{,}00 \times 10^{-2} M$$

$$pOH = 1{,}70$$

$$pH = 14{,}00 - 1{,}70$$

$$pH = 12{,}30.$$

Na Tab. 3.1 são mostrados os valores de pH calculados para outros volumes de titulante.

Tabela 3.1 – Variação do pH durante a titulação de 50,0 ml de HCl 0,100 *M* com NaOH 0,100 *M*

V_{NaOH}(ml)	pH	V_{NaOH}(ml)	pH
0	1,0	50,1	10,0
10	1,2	50,5	10,7
20	1,4	51	11,0
25	1,5	52	11,3
30	1,6	55	11,7
40	2,0	60	12,0
45	2,3	70	12,2
48	2,7	75	12,3
49	3,0	80	12,4
49,5	3,3	90	12,5
49,9	4,0	100	12,5
50,00	7,0		

Quando os dados da Tab. 3.1 são colocados em um gráfico, obtém-se a curva da titulação mostrada na Fig. 3.1.

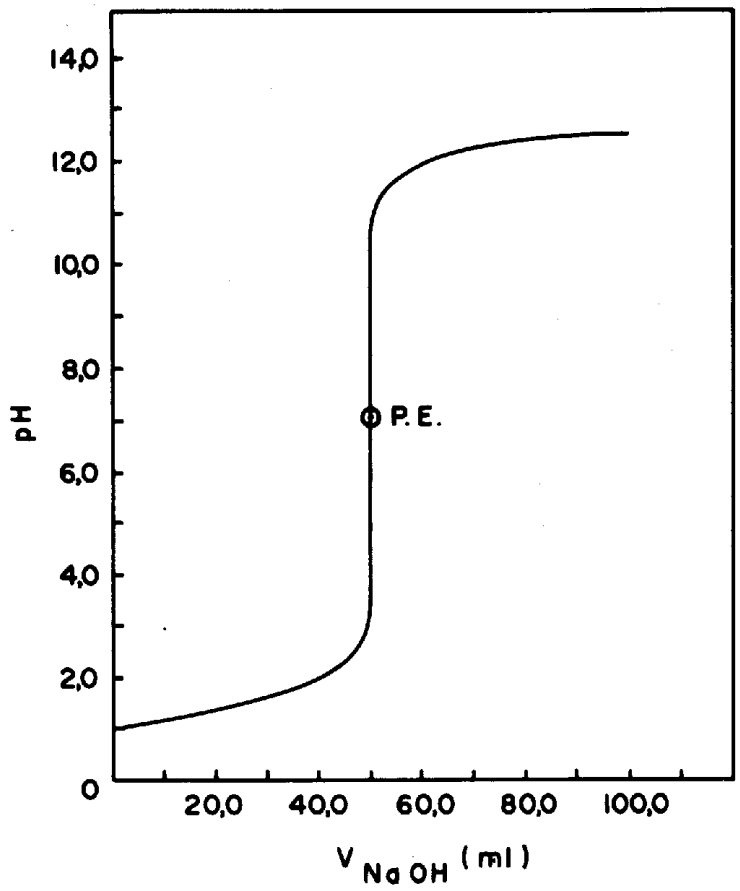


Figura 3.1 – Curva de titulação de 50,0 ml de uma solução 0,100 *M* de HCl com NaOH equimolar

A grande variação de pH observada nas proximidades do ponto de equivalência é bem evidenciada pela curva de titulação.

b) Fundamento do uso dos indicadores

Uma das maneiras usadas para se detectar o ponto final de titulações baseia-se no uso da variação de cor de algumas substâncias chamadas indicadores. No caso particular das titulações ácido-base, os indicadores são ácidos ou bases orgânicas (fracos) que apresentam colorações diferentes, dependendo da forma que se encontram em solução (forma ácida ou forma básica).

O conceito de ácido e base aqui utilizado é o de Brönsted. Designa-se como HIn a forma ácida e como In^- a forma básica. Tem-se, então, o seguinte equilíbrio:

$$\underset{\text{Cor da forma ácida (A)}}{HIn} \rightleftarrows \underset{\text{Cor da forma básica (B)}}{H^+ + In^-}$$

cuja constante de dissociação é dada pela equação:

$$K = \frac{[H^+]\ [In^-]}{[HIn]}\ .$$

Como K é constante, observa-se que a relação entre as concentrações da forma ácida e da forma básica depende do valor da concentração hidrogeniônica, pois

$$\frac{K}{[H^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{[\text{Forma com a cor (B)}]}{[\text{Forma com a cor (A)}]}\ . \tag{3.19}$$

Suponha-se que a cor da forma ácida é vermelha e a cor da forma básica, amarela. Na prática, quando a relação entre as concentrações da forma ácida e da forma básica for 10 (ou maior que 10), verifica-se que a cor ácida predomina em solução, como se todo o indicador estivesse na forma ácida. Se

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = 10, \tag{3.20}$$

então,

$$\frac{[H^+]}{K} = 10,$$

e, portanto,

$$pH = pK - 1.$$

Por outro lado, quando a relação entre as concentrações da forma básica e forma ácida for igual a 10 (ou maior que 10), observa-se a predominância da cor básica, como se todo o indicador estivesse nesta forma. Assim, quando

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10 \tag{3.20a}$$

de acordo com a Eq. (3.19), $K/[H^+] = 10$ e, como conseqüência $pH = pK + 1$.

Resumindo-se, quando o pH do meio for igual ou menor que $pK - 1$ a cor predominante em solução será a da forma ácida do indicador e quando $pH \geqslant pK + 1$ a cor observada será a da forma básica. No intervalo entre esses valores, observa-se cores intermediárias.

Por esta razão o intervalo de pH que vai de (pK - 1) a (pK + 1) é chamado de intervalo de viragem do indicador e é representado por

$$pH = pK \pm 1. \tag{3.21}$$

Na realidade, os limites do intervalo de pH de viragem dos indicadores não são descritos com rigor pela Eq. (3.21), pois dependem do indicador e do próprio observador. Entretanto, os limites indicados por esta equação são considerados uma boa aproximação do que realmente ocorre. Os valores de pK e os intervalos de pH de viragem para alguns indicadores ácido-base são mostrados no apêndice VII.

c) A escolha do indicador

Uma das causas de erro no uso dos indicadores é o fato da viragem dos mesmos ser gradual e se dar em um certo intervalo de pH. Quanto mais a curva de titulação se afastar da perpendicularidade ao redor do ponto de equivalência, mais gradual será a mudança de cor do indicador. Nestes casos, mesmo que se use o indicador adequado, aparece um erro indeterminado devido a dificuldade em se decidir quando exatamente a viragem ocorre.

Outra causa de erro é devido ao fato da mudança de cor do indicador ocorrer em um pH diferente do pH do ponto de equivalência, fazendo com que o volume do titulante no ponto final seja diferente do volume do titulante no ponto de equivalência da titulação. Isso resulta no chamado erro de titulação, que é um erro determinado e pode ser calculado pela equação.

$$\text{Erro de Titulação} = \frac{V_{PF} - V_{PE}}{V_{PE}}, \tag{3.22}$$

em que V_{PF} representa o volume do titulante no ponto final e V_{PE} o volume do titulante no ponto de equivalência da titulação. Na prática procura-se escolher um indicador que cause o menor erro de titulação possível. É necessário frisar que não há necessidade de se eliminar o erro de titulação, isto é, não é preciso fazer com que o ponto final coincida exatamente com o ponto de equivalência. No caso da titulação de um ácido forte com uma base forte esta coincidência existiria se o ponto final da titulação ocorresse em pH 7,0. Quando se observa num mesmo gráfico a curva de titulação e o intervalo de viragem de um dado indicador, é possível decidir se o mesmo é ou não adequado para esta titulação.

Para fins de ilustração, considere-se na Fig. 3.2 o intervalo de pH de viragem do indicador alaranjado de metila e a curva de titulação de HCl 0,0100 M com NaOH 0,0100 M. Observa-se que o início da viragem do indicador (que ocorre em pH ~3,0) se dá quando o volume do titulante é cerca de 45 ml. No limite superior do intervalo de viragem do indicador, (pH 4,4), o volume do titulante será da ordem de 49 a 49,5 ml.

Neste caso, uma desvantagem no uso deste indicador reside no fato da viragem ser muito gradual, pois entre o início e o fim da viragem o volume do titulante varia de 45 a 49,5 ml. Além disso, o limite superior de pH de viragem deste indicador (que corresponde a um volume de titulante de 49 a 49,5 ml) provoca erros de titulação de -2% a - 1%(*), respectivamente.

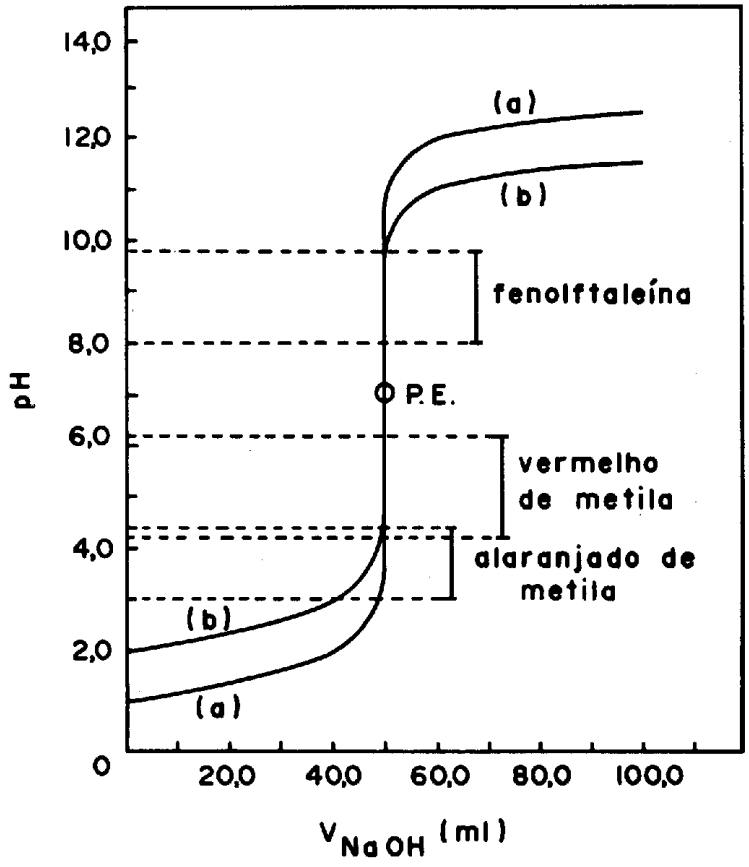


Figura 3.2 – Curvas de titulação de um ácido forte com uma base forte e intervalo de pH de viragem de alguns indicadores
(a) Titulação de 50,0 ml de HCl 0,100 *M* com NaOH 0,100 *M*
(b) Titulação de 50,0 ml de HCl 0,0100 *M* com NaOH 0,0100 *M*

(*) Para se calcular o erro de titulação basta substituir os valores de V_{PF} e V_{PE} na Eq. (3.15). Por exemplo, se o volume no ponto de equivalência for 50,0 ml, substituindo-se estes valores na Eq. (3.15) tem-se um erro de -1×10^{-2} ou -1%. Este tópico será tratado mais detalhadamente em seguida

Considere-se agora, conjuntamente, o intervalo de viragem do indicador vermelho de metila e a curva de titulação de HCl 0,100 *M* com NaOH 0,100 *M*. Observa-se pela Fig. 3.2 que a viragem do indicador deve ser bem abrupta, por causa da grande declividade da curva de titulação no intervalo de pH de viragem do indicador. O início da viragem do indicador se dá em pH ~4,0 (que corresponde a um volume de titulante de 49,9 ml) e o fim da viragem ocorre em pH ~6,0). Considerando-se que a viragem do indicador ocorra em pH 4,0 e que o volume de titulante correspondente é de 49,9 ml, o erro de titulação resultante é de -2 partes por mil. Admitindo-se que a viragem deste indicador ocorra em pH 5,0 e que o volume de titulante correspondente seja de 49,99 ml, o erro de titulação será de 0,2 partes por mil.

Isto ilustra o fato de que o pH do ponto final não precisa coincidir com o pH do ponto de equivalência quando se escolhe um indicador. A escolha ou não de um determinado indicador, ou a necessidade de se fazer ou não correções para o uso deste indicador, depende obviamente da exatidão desejada.

d) Cálculo do erro de titulação

Nos exemplos discutidos o volume do titulante no ponto final da titulação foi estimado graficamente. Serão apresentados em seguida alguns exemplos em que o volume no ponto final é calculado algebricamente, a partir do pH no ponto final da titulação.

Considere-se o seguinte problema:

50,0 ml de HCl 0,100 *M* são titulados com NaOH 0,100 *M* e uma solução de vermelho de metila é usada como indicador. Calcular o erro de titulação, admitindo-se pH = 5 no ponto final.

Para se resolver este problema é necessário calcular o volume de titulante no ponto final da titulação. Como neste caso o ponto final ocorre antes do ponto de equivalência, deve-se usar a Eq. (3.9) para este tipo de cálculo.

$$[H^+]_{PF} = \frac{V_a M_a - V_{PF} M_b}{V_a + V_{PF}} .$$

Rearranjando-se esta equação chega-se à seguinte expressão, que é utilizada para se calcular V_{PF}.

$$V_{PF} = \frac{V_a M_a - [H^+]_{PF} (V_a + V_{PF})}{M_b} .$$

Fazendo-se a aproximação

$$V_a + V_{PF} \cong 100{,}0 \text{ ml},$$

e substituindo-se os demais dados do problema na equação acima tem-se que:

$$V_{PF} = 50{,}00 - 1{,}0 \times 10^{-2}$$

$$V_{PF} = 49{,}99 \text{ ml.}$$

$$\text{Erro de Titulação} = \frac{49{,}99 - 50{,}00}{50{,}00} \times 100 = -0{,}02\%.$$

Considere-se outro problema:

50,0 ml de uma solução 0,0100 *M* de HCl são titulados com NaOH 0,0100 *M* usando-se fenolftaleína como indicador. Calcular o erro de titulação tomando-se o pH no ponto final como sendo igual a 9,0.

Como no problema anterior, deve-se obter uma expressão para o cálculo do volume de titulante no ponto final da titulação. Neste caso parte-se da Eq. (3.18), que é usada para o cálculo da concentração de íons hidroxila após o ponto de equivalência.

$$[OH^-]_{PF} = \frac{V_{PF}M_b - V_aM_a}{V_a + V_{PF}}.$$

A partir desta equação chega-se à seguinte expressão, que pode ser usada para se calcular o volume de titulante no ponto final.

$$V_{PF} = \frac{V_aM_a + [OH^-]_{PF}(V_a + V_{PF})}{M_b}.$$

Se pH = 9,0

$$[OH^-]_{PF} = 1{,}0 \times 10^{-5}.$$

Aproximando-se

$$V_a + V_{PF} \cong 100{,}0 \text{ ml}$$

e substituindo-se os demais valores na equação de V_{PF} tem-se:

$$V_{PF} = 50{,}00 + 1{,}0 \times 10^{-1}$$

$$V_{PF} = 50{,}10 \text{ ml}$$

$$\text{Erro de Titulação} = \frac{50{,}10 - 50{,}00}{50{,}00} \times 100 = +0{,}2\%.$$

2. TITULAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS COM BASES FORTES

Como no caso anterior aqui também é necessário saber como o pH da solução varia em função do volume do titulante. A partir da curva de titulação é possível saber como o pH da solução varia nas proximidades do ponto de equi-

valência e conseqüentemente decidir se a titulação é possível ou não. Ela permite também a escolha do indicador mais adequado para a titulação, isto é, aquele que apresenta a viragem menos gradativa e que induz um menor erro de titulação.

Construção das curvas de titulação

A obtenção dos dados usados na construção de uma curva de titulação de um ácido fraco com uma base forte será exemplificada considerando-se a titulação de 50,0 ml de ácido acético (HAc) 0,100 M com hidróxido de sódio padrão 0,100 M, após a adição de 25,0 ml, 50,0 ml e 75,0 ml da base. Considerar $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$ para o ácido acético.

Para a construção da curva de titulação são necessários mais pontos que os aqui mencionados, mas o raciocínio a ser seguido é o mesmo.

Antes da adição de qualquer quantidade de base ($V_b = 0$ ml), o pH da solução 0,100 M de ácido acético pode ser calculado da seguinte maneira:

Espécies presentes na solução: H^+, Ac^-, HAc, OH^-.

São necessárias quatro equações para a solução do problema.

$$[H^+]\,[Ac^-] = K_a[HAc], \tag{3.23}$$

$$[H^+]\,[OH^-] = K_w, \tag{3.24}$$

$$[HAc] + [Ac^-] = C_{HAc}, \tag{3.25}$$

$$[H^+] = [Ac^-] + [OH^-], \tag{3.26}$$

onde C_{HAc} é a concentração analítica de HAc.

A Eq. (3.25) representa o balanceamento de material sobre o ácido acético e a Eq. (3.26) o balanceamento de carga da solução. Estas equações, no caso, admitem as seguintes aproximações:

$$[HAc] = C_{HAc}, \tag{3.25a}$$

$$[H^+] = [Ac^-]. \tag{3.26a}$$

Substituindo-se a expressão de [HAc] [Eq. (3.25a)] e a expressão de $[Ac^-]$ [Eq. (3.26a)] na Eq. (3.23) tem-se:

$$[H^+]^2 = K_a C_{HAc}.$$

Como

$$C_{HAc} = 0{,}100\,M$$

$$[H^+]^2 = (1{,}8 \times 10^{-5}) \times 0{,}100$$

$$[H^+] = 1{,}3 \times 10^{-3}$$

$$pH = 2{,}89.$$

Admitindo-se uma reação completa entre HAc e NaOH, após a adição de 25,0 ml de base (V_b = 25,0 ml), considera-se que a solução resultante é uma mistura de HAc que restou sem reagir e de NaAc formado na reação. Desta forma o problema se resume em calcular o pH de uma solução-tampão, pois tem-se uma solução contendo uma mistura de um ácido fraco e um sal deste ácido.

$$C_{HAc} = \frac{V_a M_a - V_b M_b}{V_a + V_b} \tag{3.27}$$

$$C_{HAc} = \frac{(50{,}0 \times 0{,}100 - 25{,}0 \times 0{,}100) \times 10^{-3}}{(50{,}0 + 25{,}0) \times 10^{-3}} = \frac{2{,}50}{75{,}0}$$

$$C_{HAc} = 3{,}33 \times 10^{-2} M.$$

A Eq. (3.27) é obtida de maneira idêntica à Eq. (3.8) quando foi considerada a titulação de ácido forte com base forte.

A concentração analítica de acetato, que é igual a concentração de íons Na^+, é calculada pela equação:

$$C_{Ac^-} = \frac{V_b M_b}{V_a + V_b}$$

$$C_{Ac^-} = \frac{(25{,}0 \times 0{,}100) \times 10^{-3}}{(50{,}0 + 25{,}0) \times 10^{-3}} = \frac{2{,}50}{75{,}0}$$

$$C_{Ac^-} = 3{,}33 \times 10^{-2} M.$$

Portanto,

$$C_{HAc} = 3{,}33 \times 10^{-2} M$$

$$C_{Ac^-} = 3{,}33 \times 10^{-2} M.$$

Espécies presentes na solução: HAc, H^+, Ac^-, OH^-, Na^+

$$[Na^+] = 3{,}33 \times 10^{-2} M.$$

Então as quatro equações necessárias para a solução do problema são:

$$[H^+]\,[Ac^-] = K_a[HAc]; \tag{3.28}$$

$$[H^+]\,[OH^-] = K_w; \tag{3.29}$$

$$[HAc] + [Ac^-] = C_{HAc} + C_{Ac^-}; \tag{3.30}$$

$$[H^+] + [Na^+] = [Ac^-] + [OH^-]. \tag{3.31}$$

A Eq. (3.30) corresponde ao balanceamento de material sobre as espécies acetato, e a Eq. (3.31) ao balanceamento de carga da solução.

Da Eq. (3.30) tem-se que:

$$C_{Ac^-} = [HAc] + [Ac^-] - C_{HAc}.$$

Substituindo-se este valor na Eq. (3.31) e sabendo-se que

$$[Na^+] = C_{Ac^-},$$

tem-se:

$$[H^+] + [HAc] + [Ac^-] - C_{HAc} = [Ac^-] + [OH^-]$$

$$[H^+] + [HAc] = C_{HAc} + [OH^-]. \tag{3.32}$$

Aproximando-se a Eq. (3.32) pode-se escrever que

$$[HAc] = C_{HAc}. \tag{3.32a}$$

Substituindo-se na Eq. (3.30) tem-se que:

$$[Ac^-] = C_{Ac^-}. \tag{3.33}$$

Substituindo-se os valores de HAc e $[Ac^-]$ obtidos através das Eqs. (3.32a) e (3.33) na Eq. (3.28) tem-se:

$$C_{Ac^-}[H^+] = K_a C_{HAc}$$

$$[H^+] = K_a \frac{C_{HAc}}{C_{Ac^-}}. \tag{3.34}$$

Substituindo-se os valores numéricos de C_{HAc} e C_{Ac^-} na Eq. (3.34)

$$[H^+] = 1{,}8 \times 10^{-5} \times \frac{3{,}3 \times 10^{-2}}{3{,}3 \times 10^{-2}}$$

$$[H^+] = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4{,}75.$$

A Eq. (3.34) é utilizada para calcular os valores de pH antes do ponto de equivalência, pois em todos estes pontos tem-se mistura de HAc e NaAc (exceto quando $V_b = 0$ ml).

No ponto de equivalência, $V_b = 50{,}0$ ml. Assim, após a adição deste volume de titulante, tem-se uma solução $5{,}00 \times 10^{-2} M$ em NaAc, uma vez que

$$C_{Ac^-} = [Na^+] = \frac{V_a M_a}{V_a + V_b} = \frac{V_b M_b}{V_a + V_b} = \frac{(50{,}0 \times 0{,}100) \times 10^{-3}}{100{,}0 \times 10^{-3}} =$$

$$= 5{,}00 \times 10^{-2} M.$$

O cálculo do pH neste ponto da titulação consiste na determinação do pH de um sal de ácido fraco e base forte.

$$Ac^- + H_2O \rightleftarrows HAc + OH^-$$

$$K_h = \frac{[HAc]\,[OH^-]}{[Ac^-]}.$$

A constante de hidrólise é calculada pela equação:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

$$K_h = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}5 \times 10^{-10}.$$

Espécies presentes na solução: H^+, Ac^-, HAc, OH^-, Na^+.

O sistema de equações necessário para solução do problema é o seguinte:

$$[Ac^-]\,K_h = [HAc]\,[OH^-]; \tag{3.35}$$

$$[H^+]\,[OH^-] = K_w; \tag{3.36}$$

$$[HAc] + [Ac^-] = C_{Ac^-}; \tag{3.37}$$

$$[H^+] + [Na^+] = [Ac^-] + [OH^-]. \tag{3.38}$$

A Eq. (3.37) representa o balanceamento de material sobre os íons acetato e a Eq. (3.38) representa o balanceamento de carga da solução.

Por outro lado, sabendo-se que:

$$C_{Ac^-} = [Na^+]$$

e substituindo-se C_{Ac^-} da Eq. (3.37) na equação (3.38) tem-se

$$[H^+] + [HAc] + [Ac^-] = [Ac^-] + [OH^-]$$

$$[H^+] + [HAc] = [OH^-]. \tag{3.39}$$

A Eq. (3.39) pode ser aproximada para

$$[HAc] = [OH^-] \tag{3.39a}$$

e a Eq. (3.37) pode ser aproximada para

$$[Ac^-] = C_{Ac^-}. \tag{3.37a}$$

Substituindo-se o valor de [HAc] da Eq. (3.39a) e o valor de [Ac^-] da Eq. (3.37a) na Eq. (3.35) chega-se a:

$$C_{Ac^-} K_h = [OH^-]^2$$

$$[OH^-]^2 = (5,5 \times 10^{-10}) \times (5,0 \times 10^{-2})$$

$$[OH^-]^2 = 2,8 \times 10^{-11}$$

$$[OH^-] = 5,29 \times 10^{-6}$$

$$pOH = 5,28$$

$$pH = 14,00 - 5,28 = 8,72,$$

que é o pH no ponto de equivalência.

O cálculo do pH da solução após a adição de 75,0 ml de base ilustra a maneira de se calcular o pH para pontos da curva de titulação que ocorrem depois do ponto de equivalência. Para estes casos tem-se em solução uma mistura de NaAc (formado na reação) e NaOH em excesso.

$$C_{NaOH} = \frac{V_b M_b - V_a M_a}{V_a + V_b} \quad . \tag{3.40}$$

A Eq. (3.40) é idêntica à Eq. (3.17), considerada no tópico referente à titulação de ácidos fortes com bases fortes

$$C_{NaOH} = \frac{(75,0 \times 0,100 - 50,0 \times 0,100) \times 10^{-3}}{(75,0 + 50,0) \times 10^{-3}} = \frac{2,50}{125,00}$$

$$C_{NaOH} = 2,00 \times 10^{-2} M$$

$$[OH^-] = C_{NaOH}$$

$$[OH^-] = 2,00 \times 10^{-2}$$

$$pOH = 1,70$$

$$pH = 14,00 - 1,70 = 12,30.$$

Na Tab. 3.2 são apresentados os valores de pH para os outros pontos da titulação e, para efeito de comparação, os valores numéricos de pH obtidos na titulação de 50,0 ml de um ácido genérico HA com uma constante de dissociação igual a $1,0 \times 10^{-7}$.

Quando os dados da Tab. 3.3 são colocados em um gráfico obtém-se a curva de titulação mostrada na Fig. 3.3.

Embora não se tenha calculado o erro de titulação, é fácil perceber por estes gráficos que indicadores cujos intervalos de viragem estão na região ácida (como alaranjado de metila e vermelho de metila) não devem ser usados na titulação de ácidos fracos com bases fortes, enquanto que a fenolftaleína mostra-se adequada para esta titulação.

Tabela 3.2 – Variação do pH durante a titulação de 50,0 ml de ácido acético (HAc) 0,100 *M* e 50,0 ml de um ácido HA ($K_a = 1{,}0 \times 10^{-7}$) com NaOH 0,100 *M*

V_{NaOH}(ml)	(HAc : $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$) pH	(HA : $K_a = 1{,}0 \times 10^{-7}$) pH
0	2,9	4,0
5	3,8	6,0
25	4,8	7,0
45	5,7	8,0
49,5	6,8	9,0
49,9	7,5	9,6
49,95	7,8	9,7
50,00	8,7	9,9
50,05	9,7	10,0
50,10	10,0	10,2
50,5	10,7	10,7
55	11,7	11,7
75	12,3	12,3
100	12,5	12,5

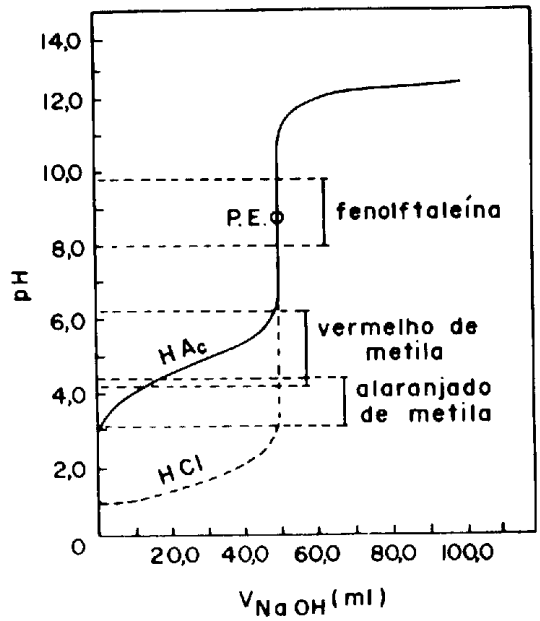


Figura 3.3 – Curva de titulação de 50,0 ml de ácido acético 0,100 *M* com NaOH equimolar. A curva tracejada mostra a titulação de HCl com NaOH

A Fig. 3.4 mostra curvas de titulação de um ácido forte (HCl) e de ácidos fracos com constantes de dissociação variando entre 10^{-2} a 10^{-10} com uma base forte, para fins de comparação. É fácil perceber que quanto mais fraco o ácido, mais desfavorável se torna a titulação. Na realidade, ácidos com constantes de dissociação menores que 10^{-7} não podem ser satisfatoriamente titulados em concentrações ao redor de 0,100 *M*.

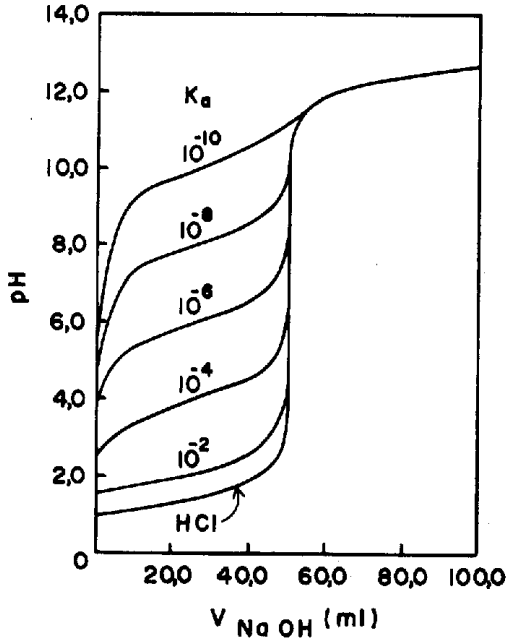


Figura 3.4 – Curvas de titulação típicas para ácido forte e ácidos fracos (com K_a variando de 10^{-2} a 10^{-10}) com base forte

Certamente que este não é um limite rígido. Usando-se uma solução contendo a mesma quantidade de indicador utilizado na titulação, e um pH igual ao pH do ponto de equivalência do sistema, pode-se, por comparação de cores, titular uma solução de um ácido de $K_a \sim 10^{-8}$ com um erro não maior que 0,2%. Se forem usadas soluções mais concentradas, será possível estender os limites para ácidos ainda mais fracos.

3. TITULAÇÃO DE BASES FRACAS COM ÁCIDOS FORTES

Como no caso anterior, é necessário saber como o pH da solução varia em função do volume do titulante, para se ter informações sobre a viabilidade ou não da titulação. Esta variação nos permite também escolher o indicador mais adequado para a titulação, isto é, aquele que apresenta uma viragem menos gradativa e que conduza a um menor erro de titulação.

Construção das curvas de titulação

Como na titulação de ácidos fracos com bases fortes, para cada ponto da titulação discutido será indicado o sistema de equações exatas necessárias para a solução do problema, as aproximações feitas, e a equação final usada na resolução numérica do problema. Da mesma forma, dispondo-se das equações exatas pode-se testar se a precisão dos dados está de acordo com a desejada. A titulação de NH_3 com HCl será utilizada no desenvolvimento das equações que são usadas no cálculo do pH nos vários pontos de uma titulação de uma base fraca com um ácido forte. Assim sendo, considere-se o caso onde 50,0 ml de uma solução de NH_3 0,100 M são titulados com solução 0,100 M de HCl. Calcular o pH da solução quando 25,0 ml, 50,0 ml e 75,0 ml de HCl são adicionados ao frasco de titulação. Calcular também o pH inicial da solução de NH_3. Considerar a constante de dissociação da amônia, $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$.

O pH inicial da solução de NH_3 0,100 M é convenientemente calculado da seguinte maneira:

Espécies presentes na solução: NH_3, NH_4^+, OH^-, H^+.

Como existem quatro incógnitas, serão necessárias quatro equações para a solução do problema.

$$[NH_4^+]\,[OH^-] = K_b[NH_3]; \tag{3.41}$$

$$[H^+]\,[OH^-] = K_w; \tag{3.42}$$

$$[NH_3] + [NH_4^+] = C_{NH_3}; \tag{3.43}$$

$$[NH_4^+] + [H^+] = [OH^-]. \tag{3.44}$$

A Eq. (3.43) representa o balanceamento de material sobre a amônia e a Eq. (3.44) representa o balanceamento de carga da solução. Fazendo-se aproximações nas Eqs. (3.43) e (3.44), tem-se:

$$[NH_3] = C_{NH_3}; \tag{3.43a}$$

$$[NH_4^+] = [OH^-]. \tag{3.44a}$$

Substituindo-se as expressões de $[NH_3]$ da Eq. (3.43a) e de $[NH_4^+]$ da Eq. (3.44a) na Eq. (3.41), chega-se à seguinte equação:

$$[OH^-]^2 = K_b C_{NH_3} \tag{3.45}$$

Substituindo-se na Eq. (3.45) os valores apropriados de K_b e C_{NH_3}, dados no problema, tem-se:

$$[OH^-]^2 = 1{,}8 \times 10^{-5} \times 0{,}100$$

$$[OH^-] = 1{,}3 \times 10^{-3} M$$

$$pOH = 2{,}89$$

$$pH = 11{,}11.$$

O cálculo do pH após a adição de 25,0 ml de ácido (V_a = 25,0 ml) ilustra a maneira de calcular o pH antes do ponto de equivalência da titulação. Considere-se a reação entre NH_3 e HCl como completa e depois trata-se a solução resultante como uma mistura de NH_3 que restou sem reagir e NH_4Cl formado na reação. Recai-se então no problema de se calcular o pH de uma solução tampão.

Deduz-se, de modo análogo à Eq. (3.17), que:

$$C_{NH_3} = \frac{V_b M_b - V_a M_a}{V_a + V_b}$$

$$C_{NH_3} = \frac{(50{,}0 \times 0{,}100 - 25{,}0 \times 0{,}100) \times 10^{-3}}{(50{,}0 + 25{,}0) \times 10^{-3}}$$

$$C_{NH_3} = 3{,}33 \times 10^{-2} \quad M$$

$$C_{NH_4^+} = [Cl^-] = \frac{V_a M_a}{V_a + V_b}$$

$$C_{NH_4^+} = \frac{(25{,}0 \times 0{,}100) \times 10^{-3}}{(50{,}0 + 25{,}0) \times 10^{-3}}$$

$$C_{NH_4^+} = 3{,}33 \times 10^{-2} M$$

Como a concentração analítica de íons NH_4^+ é igual a de íons Cl^-,

$$[C_{Cl^-}] = 3{,}33 \times 10^{-2} M = [Cl^-]$$

Conhecendo-se as concentrações analíticas de NH_3 de NH_4^+ e de Cl^- da solução resultante, pode-se resolver o problema.

Espécies presentes na solução: NH_3, NH_4^+, H^+, OH^-, Cl^-.

O sistema de equações necessárias para a solução do problema será o seguinte:

$$[NH_4^+]\,[OH] = K_b[NH_3]; \tag{3.46}$$

$$[H^+]\,[OH^-] = K_w; \tag{3.47}$$

$$[NH_3] + [NH_4^+] = C_{NH_3} + C_{NH_4^+}; \tag{3.48}$$

$$[H^+] + [NH_4^+] = [Cl^-] + [OH^-]. \tag{3.49}$$

em que a Eq. (3.48) representa o balanceamento de material sobre a amônia e a Eq. (3.49) o balanceamento de carga da solução. Tirando o valor de $C_{NH_4^+}$ na Eq. (3.48) chega-se a

$$C_{NH_4^+} = [NH_3] + [NH_4^+] - C_{NH_3}, \tag{3.50}$$

e levando-se em conta que:

$$C_{NH_4^+} = [Cl^-]$$

pode-se substituir o valor de $C_{NH_4^+}$ da Eq. (3.50) na Eq. (3.49)

$$[H^+] + [NH_4^+] = [NH_3] + [NH_4^+] - C_{NH_3} + [OH^-],$$

donde obtém-se

$$[H^+] + C_{NH_3} = [NH_3] + [OH^-]. \tag{3.51}$$

Fazendo-se as devidas aproximações na Eq. (3.51) chega-se à equação

$$[NH_3] = C_{NH_3}. \tag{3.51a}$$

Substituindo-se a expressão de $[NH_3]$ da Eq. (3.51a) na Eq. (3.48), tem-se que

$$[NH_4^+] = C_{NH_4^+}. \tag{3.52}$$

Substituindo-se os valores de $[NH_3]$ da Eq. (3.51a) e de $[NH_4^+]$ da Eq. (3.52) na Eq. (3.46):

$$C_{NH_4^+}\,[OH^-] = K_b C_{NH_3}$$

$$[OH^-] = K_b \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}}.$$

Esta equação é usada para calcular $[OH^-]$ nos pontos antes do ponto de equivalência, com exceção do ponto em que V_a é igual a zero.

No caso particular do problema proposto:

$$[OH^-] = (1{,}8 \times 10^{-5}) \times \frac{3{,}33 \times 10^{-2}}{3{,}33 \times 10^{-2}}$$

$$[OH^-] = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$pOH = 4{,}75$$

$$pH = 14{,}00 - 4{,}75$$

$$pH = 9{,}25.$$

Atinge-se o ponto de equivalência da titulação após a adição de 50,0 ml de ácido (V_a = 50,0 ml). Neste ponto da titulação tem-se uma solução $5{,}00 \times 10^{-2}$ *M* de NH_4Cl, concentração esta calculada através da equação

$$C_{NH_4^+} = [Cl^-] = \frac{V_a M_a}{V_a + V_b} = \frac{V_b M_b}{V_a + V_b}$$

$$C_{NH_4^+} = \frac{(50{,}0 \times 0{,}100) \times 10^{-3}}{100{,}0 \times 10^{-3}}$$

$$C_{NH_4^+} = 5{,}00 \times 10^{-2} M$$

$$[Cl^-] = 5{,}00 \times 10^{-2} M.$$

Tem-se que calcular então o pH de uma solução de um sal de ácido forte e base fraca (ou simplesmente do ácido NH_4^+),

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

$$K_h = \frac{[NH_3]\,[H^+]}{[NH_4^+]}$$

$$K_h = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}}$$

$$K_h = 5{,}5 \times 10^{-10}.$$

Espécies presentes na solução: NH_3, NH_4^+, H^+, OH^-, Cl^-.

Sistema de equações usadas para solução do problema:

$$[NH_4^+]\,K_h = [NH_3]\,[H^+]; \tag{3.53}$$

$$[H^+]\,[OH^-] = K_w; \tag{3.54}$$

$$[NH_3] + [NH_4^+] = C_{NH_4^+}; \tag{3.55}$$

$$[NH_4^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-]. \tag{3.56}$$

A Eq. (3.55) representa o balanceamento de material sobre a amônia e a Eq. (3.56) o balanceamento de carga da solução.

Como $[Cl^-] = C_{NH_4^+}$ pode-se substituir o valor de $C_{NH_4^+}$ da Eq. (3.55) na Eq. (3.56)

$$[NH_4^+] + [H^+] = [NH_3] + [NH_4^+] + [OH^-]$$

$$[H^+] = [NH_3] + [OH^-]. \tag{3.57}$$

Fazendo as devidas aproximações nas Eqs. (3.57) e (3.55), tem-se:

$$[H^+] = [NH_3] \tag{3.57a}$$

$$[NH_4^+] = C_{NH_4^+}. \tag{3.55a}$$

Substituindo-se $[NH_3]$, $[NH_4^+]$ e os valores numéricos de K_h e $C_{NH_4^+}$ na Eq. (3.53) tem-se:

$$[H^+]^2 = (5{,}5 \times 10^{-10}) \times (5{,}00 \times 10^{-2})$$

$$[H^+] = 5{,}2 \times 10^{-6} M$$

$$pH = 5{,}28.$$

O cálculo do pH após a adição de 75,0 ml de ácido ilustra a maneira de se calcular os valores de pH após o ponto de equivalência. Nesta região da curva de titulação a $[H^+]$ é calculada depois de se determinar a concentração do HCl da solução resultante. Pode-se deduzir, de modo análogo à Eq. (3.8), que:

$$C_{HCl} = \frac{V_a M_a - V_b M_b}{V_a + V_b}$$

$$C_{HCl} = \frac{(75{,}0 \times 0{,}100 - 50{,}0 \times 0{,}100) \times 10^{-3}}{(75{,}0 + 50{,}0) \times 10^{-3}}$$

$$C_{HCl} = 2{,}00 \times 10^{-2} M$$

$$[H^+] = C_{HCl}$$

$$[H^+] = 2{,}00 \times 10^{-2} M$$

$$pH = 1{,}70.$$

Na Tab. 3.3 apresenta-se os valores de pH calculados para uma série de pontos desta titulação. Usando-se estes valores pode-se construir a curva de titulação mostrada na Fig. 3.5, que é comparada com a curva de titulação de uma base forte com ácido forte.

Tabela 3.3 – Variação do pH durante a titulação de 50,0 ml de uma solução de NH_3 0,100 *M* com HCl equimolar

V_{HCl}(ml)	pH
0	11,1
5	10,2
25	9,3
45	8,3
49,5	7,3
49,9	6,6
49,95	6,3
50,00	5,3
50,05	4,3
50,1	4,0
50,5	3,3
55	2,3
75	1,7
100	1,5

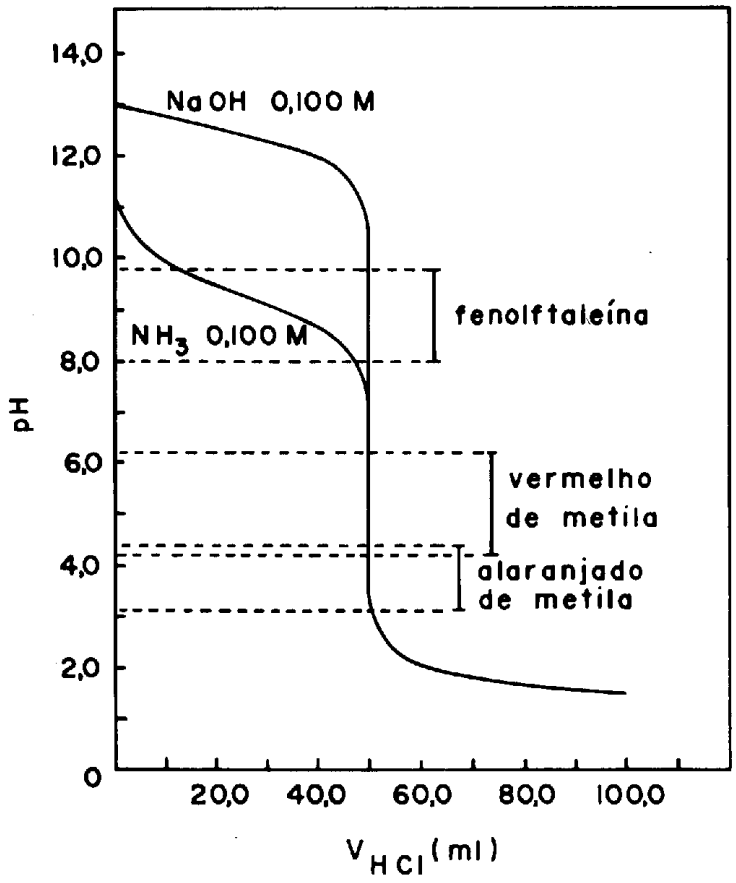


Figura 3.5 – Curvas de titulação de NH_3 e NaOH com HCl

Verifica-se facilmente através da Fig. 3.5 que indicadores com intervalo de pH de viragem na região alcalina, tal como a fenolftaleína, são adequadas para titulação de uma base forte, mas não o são para uma titulação de NH_3 com solução de HCl. Indicadores com intervalo de viragem na região ácida, como vermelho de metila ou mesmo alaranjado de metila, seriam adequados para esta titulação.

A Fig. 3.6 mostra curvas de titulação de bases cujos valores de K_b variam de 10^{-2} a 10^{-10}, com HCl 0,100 *M*. Para fins de comparação, indica-se também nesta figura a curva de titulação de NaOH 0,100 *M* com HCl 0,100 *M*.

Verifica-se que quanto mais fraca é a base mais desfavorável é a titulação, porque menor é a inclinação da curva nas aproximidades do ponto de equivalência. Na realidade, bases com K_b menor que 10^{-7} não são satisfatoriamente tituladas em concentração 0,100 *M*.

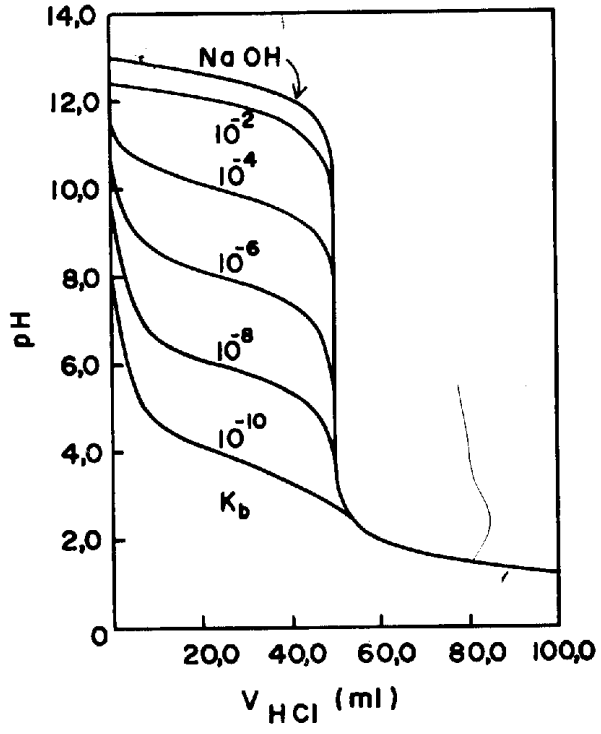


Figura 3.6 – Curvas de titulação típicas para base forte e bases fracas (K_b entre 10^{-2} e 10^{-10}) com ácido forte

4. TITULAÇÃO DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Os ácidos polipróticos contêm mais de um átomo de hidrogênio substituível por molécula. As curvas de titulação de alguns ácidos polipróticos com bases fortes serão apresentadas neste texto, mas não serão discutidas as equações utilizadas no cálculo do pH no decorrer das referidas titulações.

Quando se titula um ácido poliprótico (ex: ácido diprótico) surgem as seguintes perguntas:

- Será possível titular apenas um, ou os dois átomos de hidrogênio substituíveis?
- No caso de ser possível titular ambos os átomos de hidrogênio substituíveis por molécula, será possível titulá-los separadamente?
- Em cada caso, que indicador deverá ser usado? Estas perguntas podem ser respondidas mediante observação das curvas de titulação destes ácidos.

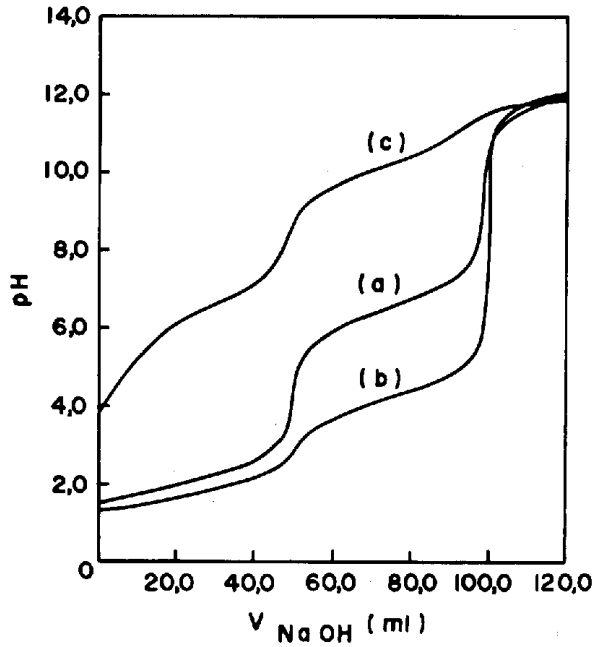


Figura 3.7 – Curvas de titulação de ácidos dipróticos com base forte.
(a) Ácido maleico (b) Ácido oxálico (c) Ácido carbônico

A Fig. 3.7 mostra as curvas de titulação dos ácidos carbônico, maleico e oxálico (ácidos dipróticos) e a Tab. 3.4 mostra os valores das suas constantes de ionização e a relação entre a primeira e a segunda constante para cada caso. De um modo geral, para que se possa titular o primeiro hidrogênio ionizável separadamente do segundo, a relação K_{a_1}/K_{a_2} deve se situar, pelo menos, ao redor de 10^4. Assim, no caso do ácido carbônico é possível titular separadamente o primeiro hidrogênio ionizável, porque a relação K_{a_1}/K_{a_2} é cerca de 10^4, mas o segundo átomo de hidrogênio da molécula não pode ser titulado porque K_{a_2} é muito pequeno (Fig. 3.7, curva (c)). No caso do ácido maleico é

Tabela 3.4 – Alguns exemplos de ácidos polipróticos

Ácido	K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_1}/K_{a_2}
Maleico	$1{,}5 \times 10^{-2}$	$2{,}6 \times 10^{-7}$	$5{,}8 \times 10^{4}$
Carbônico	$4{,}6 \times 10^{-7}$	$5{,}6 \times 10^{-11}$	$8{,}2 \times 10^{3}$
Oxálico	$5{,}6 \times 10^{-2}$	$5{,}2 \times 10^{-5}$	$1{,}1 \times 10^{3}$
Fosfórico	$7{,}5 \times 10^{-3}$	$6{,}2 \times 10^{-8}$	$1{,}2 \times 10^{5}$

possível titular separadamente os dois átomos de hidrogênio ionizáveis da molécula (Fig. 3.7, curva (a)). Para o ácido oxálico, sendo a relação K_{a_1}/K_{a_2} igual a $1{,}1 \times 10^3$, a pequena variação de pH nas proximidades do primeiro ponto de equivalência faz com que somente o segundo ponto de equivalência tenha importância analítica (Fig. 3.7, curva (b)).

A Fig. 3.8 apresenta a curva de titulação do H_3PO_4, um ácido triprótico, com NaOH. Neste caso é possível determinar o primeiro e o segundo ponto de equivalência separadamente, pois as relações K_{a_1}/K_{a_2} e K_{a_2}/K_{a_3} são maiores que 10^4.

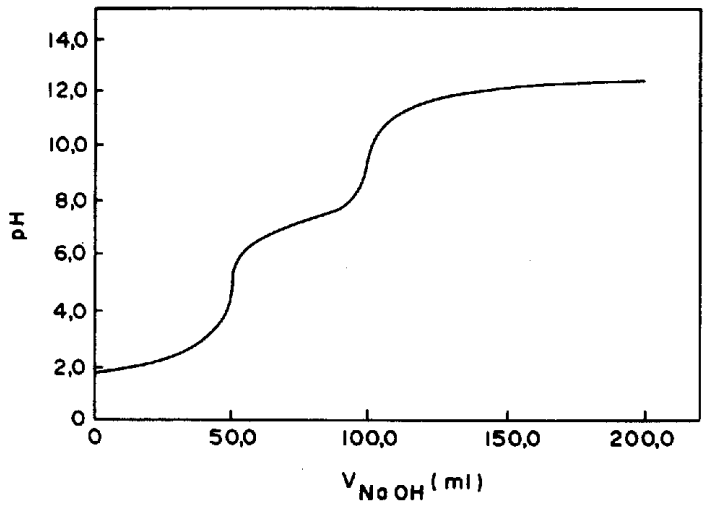


Figura 3.8 – Curva de titulação de uma solução de H_3PO_4 com solução de NaOH

Comentários

(1) Pela concepção clássica desenvolvida por Arrhenius (entre 1880 e 1890), ácidos (ou bases) são substâncias que, em solução aquosa, produzem íons H_3O^+ (ou OH^-). Esta teoria foi defendida por muitos químicos contemporâneos, mas, apesar de bem aceita, ela apresentava várias falhas. Uma limitação séria da teoria de Arrhenius é a de não levar em conta o papel do solvente em um processo de dissociação.

Na tentativa de contornar este problema, Brönsted e Lowry, independentemente, em 1923, propuseram um conceito de ácido e base mais geral, pelo qual define-se ácidos (bases) como substâncias (eletricamente neutras ou iônicas) que, em solução, são capazes de doar (aceitar) prótons. Em outras palavras, os ácidos e as bases são definidas como doadores e aceitadores de prótons, respectivamente.

De acordo com esta concepção a dissociação clássica de um ácido deve ser escrita como uma reação ácido-base

$$\underset{\text{ácido 1}}{HCl} + \underset{\text{base 2}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{ácido 2}}{H_3O^+} + \underset{\text{base 1}}{Cl^-}$$

bem como a reação de autoprotólise da água

$$\underset{\text{ácido 1}}{H_2O} + \underset{\text{base 2}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{ácido 2}}{H_3O^+} + \underset{\text{base 1}}{OH^-}$$

onde ácido 1/base 1 e ácido 2/base 2 são os pares ácido-base (ácidos e bases conjugados) do processo.

Outros solventes, além da água, são também considerados por esta teoria. Ex.:

$$\underset{\text{ácido 1}}{HClO_4} + \underset{\text{base 2}}{H_3C\text{-}COOH} \rightleftarrows \underset{\text{ácido 2}}{H_3C\text{-}COOH_2^+} + \underset{\text{base 1}}{ClO_4^-}$$

Uma generalização ainda maior a respeito de ácidos e bases foi introduzida por Lewis, que definiu um ácido como uma espécie aceitadora de pares de elétrons e uma base como uma espécie doadora de pares de elétrons. Esta concepção fez-se necessária para explicar o comportamento de certas substâncias que não possuem prótons, mas apresentam propriedades e sofrem reações próprias de ácidos ou bases. Ex.:

$$F_3B + :NH_3 \rightleftarrows F_3B{:}NH_3,$$

onde F_3B é um ácido de Lewis e $:NH_3$ uma base de Lewis.

Estes não são os únicos conceitos ácido-base existentes, mas por serem os mais conhecidos e utilizados serão os únicos enfocados neste texto.

CAPÍTULO IV

VOLUMETRIA DE PRECIPITAÇÃO

Os métodos volumétricos que se baseiam na formação de um composto pouco solúvel são chamados de titulações de precipitação. Estas titulações são usadas principalmente para a análise de haletos e de alguns íons metálicos. Para que uma reação de precipitação possa ser usada, é preciso que ela se processe em tempo relativamente curto e que o composto formado seja suficientemente insolúvel.

Entretanto, a maneira mais conveniente para se saber se uma dada titulação é viável ou não, ou mesmo para se avaliar o erro cometido pelo uso de um determinado indicador, é através da curva de titulação. Por esta razão discute-se a seguir os cálculos que devem ser feitos para a construção de uma curva de titulação de precipitação.

1. CONSTRUÇÃO DA CURVA DE TITULAÇÃO

Através de um exemplo específico pretende-se ilustrar o modo de se construir uma curva de titulação de precipitação, a qual é essencialmente similar às de titulação ácido-base descritas no Cap. III. O exemplo a ser mencionado é o da titulação de Cl^- com íons Ag^+. Nesse caso a curva de titulação pode ser obtida tomando-se pAg ou pCl em função do volume do titulante. Considere-se então o exemplo:

50,0 ml de NaCl 0,100 *M* são titulados com solução de $AgNO_3$ 0,100 *M*. Calcular os valores de $[Ag^+]$ e o pAg da solução quando os seguintes volumes de uma solução de $AgNO_3$ são adicionados: a) 0 ml; b) 25,0 ml; c) 50,0 ml e d) 75,0 ml.

a) $V_{Ag^+} = 0$ ml

Neste ponto tem-se uma solução 0,100 *M* de NaCl e portanto a concentração de íons Cl^- é igual a 0,100 *M*.

$$[Cl^-] = 0{,}100\,M$$
$$pCl = -\log [Cl^-]$$
$$pCl = -\log 0{,}100$$
$$pCl = 1{,}00.$$

b) $V_{Ag^+} = 25{,}0$ ml

Este ponto ilustra a maneira de se calcular a $[Ag^+]$ antes do ponto de equivalência da titulação. É conveniente calcular a concentração do íon em excesso, que, neste caso, é o íon cloreto. Admite-se para fins de cálculo que a reação é total, isto é, que todos os íons são consumidos para formar o precipitado, e, em seguida, raciocina-se como se o precipitado estivesse na presença dos íons em excesso. Nesta situação a concentração total de Cl^- é igual a concentração de cloreto que restou sem reagir mais o cloreto proveniente da solubilidade do precipitado. Isto é descrito pela equação:

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{exc.} + [Cl^-]_{sol.} \qquad (4.1)$$

onde

$[Cl^-]_{exc.}$ = concentração de cloreto em excesso

$[Cl^-]_{sol.}$ = concentração de cloreto proveniente da solubilidade do precipitado.

Como os íons Ag^+ e Cl^- reagem "mol a mol"(*), tem-se que:

$$[Cl^-]_{exc.} = \frac{(V_{Cl^-} \times M_{Cl^-}) - (V_{Ag^+} \times M_{Ag^+})}{(V_{Cl^-}) + (V_{Ag^+})}, \qquad (4.2)$$

onde V_{Cl^-} e M_{Cl^-} representam o volume e a molaridade de íons Cl^- da solução titulada e V_{Ag^+} e M_{Ag^+} ao volume e molaridade de íons Ag^+ da solução titulante.

Por outro lado, tem-se que:

$$[Cl^-]_{sol.} = [Ag^+], \qquad (4.3)$$

uma vez que cada "mol"(*) de Cl^- dissolvido corresponde a dissolução de um mol de Ag^+.

Substituindo-se as Eqs. (4.2) e (4.3) na Eq. (4.1) tem-se:

$$[Cl^-] = \frac{(V_{Cl^-} \times M_{Cl^-}) - (V_{Ag^+} \times M_{Ag^+})}{(V_{Cl^-}) + (V_{Ag^+})} + [Ag^+]. \qquad (4.4)$$

(*) Vide rodapé, p. 21

Levando-se em conta que, no caso em questão, $[Cl^-]_{sol.} \ll [Cl^-]_{exc.}$, a Eq. (4.4) pode ser aproximada para:

$$[Cl^-] = \frac{(V_{Cl^-} \times M_{Cl^-}) - (V_{Ag^+} \times M_{Ag^+})}{(V_{Cl^-}) + (V_{Ag^+})}. \qquad (4.4a)$$

Esta equação aproximada pode ser usada, na maioria dos casos, para o cálculo da concentração de íons Cl^-, quando os mesmos estão em excesso.

$$[Cl^-] = \frac{(50{,}0 \times 0{,}100 - 25{,}0 \times 0{,}100) \times 10^{-3}}{(50{,}0 + 25{,}0) \times 10^{-3}}$$

$$[Cl^-] = 3{,}33 \times 10^{-2} M.$$

Para se calcular $[Ag^+]$ substitui-se o valor da concentração de Cl^- na expressão do produto de solubilidade do cloreto de prata.

$$K_s^0 = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

$$[Ag^+] = \frac{K_s^0}{[Cl^-]}.$$

Como K_s^0 AgCl $= 1{,}56 \times 10^{-10}$

$$[Ag^+] = \frac{1{,}56 \times 10^{-10}}{3{,}33 \times 10^{-2}} = 4{,}68 \times 10^{-9}$$

$$pAg = -\log [Ag^+]$$

$$pAg = -\log 4{,}68 \times 10^{-9}$$

$$pAg = 8{,}33.$$

Da mesma forma

$$pCl = -\log 3{,}33 \times 10^{-2}$$

$$pCl = 1{,}48.$$

c) $V_{Ag^+} = 50{,}0$ ml

Este ponto ilustra a maneira de se calcular as concentrações de Ag^+ e Cl^- no ponto de equivalência da titulação. Neste ponto, como todo Cl^- e toda Ag^+ provêm somente da solubilidade de precipitado, estas concentrações são iguais, isto é:

$$[Ag^+] = [Cl^-]. \qquad (4.5)$$

Substituindo a Eq. (4.5) na expressão do produto de solubilidade tem-se:

$$[Ag^+]^2 = K_s^0.$$

Donde

$$[Ag^+]^2 = 1{,}56 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = 1{,}25 \times 10^{-5}\ M$$

e

$$[Cl^-] = 1{,}25 \times 10^{-5}\ M$$

$$pAg = 4{,}90$$

e

$$pCl = 4{,}90.$$

d) $V_{Ag^+} = 75{,}0$ ml

Este ponto mostra a maneira de se calcular as concentrações de Ag^+ e Cl^- nos pontos que ocorrem após o ponto de equivalência da titulação. É conveniente calcular inicialmente a concentração de íons Ag^+, pois são estes íons que estão em excesso após o ponto de equivalência. A concentração total dos íons Ag^+ na solução será igual a concentração de íons Ag^+ em excesso, mais a concentração de íons Ag^+ proveniente da solubilidade do precipitado AgCl.

$$[Ag^+] = [Ag^+]_{exc.} + [Ag^+]_{sol.} \tag{4.6}$$

em que

$[Ag^+]_{exc.}$ é a concentração de íons Ag^+ em excesso e $[Ag^+]_{sol.}$ a concentração de íons Ag^+ proveniente de solubilidade do precipitado. Assim,

$$[Ag^+]_{exc.} = \frac{(V_{Ag^+} \times M_{Ag^+}) - (V_{Cl^-} \times M_{Cl^-})}{(V_{Ag^+}) + (V_{Cl^-})}. \tag{4.7}$$

Uma vez que para cada mol de Ag^+ dissolvida ocorre a dissolução de um mol de Cl^-, tem-se

$$[Ag^+]_{sol.} = [Cl^-]. \tag{4.8}$$

Substituindo-se as Eqs. (4.7) e (4.8) na Eq. (4.6)

$$[Ag^+] = \frac{(V_{Ag^+} \times M_{Ag^+}) - (V_{Cl^-} \times M_{Cl^-})}{(V_{Ag^+}) + (V_{Cl^-})} + [Cl^-]. \tag{4.9}$$

Neste caso, sabe-se que

$$[Ag^+]_{exc.} \gg [Ag^+]_{sol.}$$

de modo que a Eq. (4.9) pode ser aproximada para

$$[Ag^+] = \frac{(V_{Ag^+} \times M_{Ag^+}) - (V_{Cl^-} \times M_{Cl^-})}{(V_{Ag^+}) + (V_{Cl^-})}. \qquad (4.9a)$$

Substituindo-se os valores numéricos:

$$[Ag^+] = \frac{(75{,}0 \times 0{,}100 - 50{,}0 \times 0{,}100) \times 10^{-3}}{(75{,}0 + 50{,}0) \times 10^{-3}}$$

$$[Ag^+] = 2{,}00 \times 10^{-2}$$

$$pAg = 1{,}70.$$

Substituindo-se este valor na expressão do produto de solubilidade tem-se

$$[Cl^-] = \frac{K_s^0}{[Ag^+]}$$

$$[Cl^-] = \frac{1{,}56 \times 10^{-10}}{2{,}00 \times 10^{-2}}$$

$$[Cl^-] = 7{,}80 \times 10^{-9}$$

$$pCl = 8{,}11.$$

Tabela 4.1 – Titulação de 50,0 ml de NaCl 0,100 *M* com $AgNO_3$ 0,100 *M*

Volume de $AgNO_3$ (ml)	pAg	pCl
0	–	1,00
10,0	8,63	1,18
20,0	8,43	1,37
30,0	8,20	1,60
40,0	7,85	1,95
45,0	7,53	2,28
47,5	7,22	2,59
49,0	6,81	3,00
49,9	5,81	4,00
50,0	4,90	4,90
50,1	4,00	5,81
51,0	3,00	6,80
52,5	2,61	7,19
55,0	2,32	7,48
75,0	1,70	8,11

Na Tab. 4.1 são mostrados os valores de pAg e pCl para outros pontos da titulação. Estes pontos foram usados para construir a curva de titulação mostrada na Fig. 4.1. O raciocínio usado para cálculo dos pontos que ocorrem antes do ponto de equivalência foi o mesmo desenvolvido no item b) e o raciocínio utilizado para o cálculo dos pontos que ocorrem após o ponto de equivalência foi o mesmo descrito no item d) do problema acima discutido.

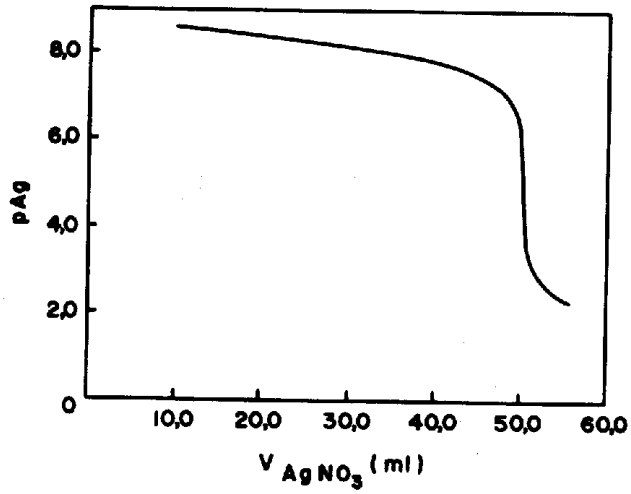


Figura 4.1 – Curva de titulação de uma solução 0,100 *M* de NaCl com uma solução equimolar de $AgNO_3$.

Os resultados indicam uma rápida mudança do pAg (ou pCl) na região do ponto de equivalência. De fato, quando são adicionados de 49,9 a 50,1 ml da solução de padrão de $AgNO_3$ observa-se uma variação de pAg igual a 2,81 unidades. Esta é certamente uma mudança relativa bastante grande.

Quanto maior for esta variação mais favorável é a titulação, porque isto provoca um menor erro de titulação para uma dada diferença entre pAg no ponto final, e o pAg no ponto de equivalência.

2. FATORES QUE AFETAM A CURVA DE TITULAÇÃO

O perfil das curvas de titulação é grandemente afetado pelas concentrações dos reagentes. Como pode ser visto pela Fig. 4.2, a variação de pAg nas proximidades do ponto de equivalência é muito mais acentuado na curva de titulação de uma solução de NaCl 0,100 *M* com $AgNO_3$ 0,100 *M* do que na curva de titulação da solução de NaCl $1{,}00 \times 10^{-3}$ *M* com solução de $AgNO_3$ $1{,}00 \times 10^{-3}$ *M*. Quanto maior a concentração das soluções, mais favorável é a titulação.

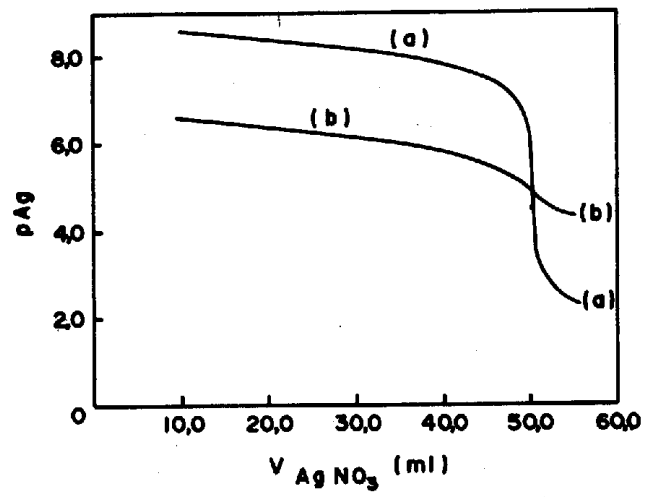


Figura 4.2 – Dependência do perfil da curva de titulação com a concentração dos reagentes
a) Titulação de NaCl 0,100 *M* com $AgNO_3$ 0,100 *M*
b) Titulação de NaCl $1{,}00 \times 10^{-3}$ *M* com $AgNO_3$ $1{,}00 \times 10^{-3}$ *M*

A solubilidade do precipitado formado é outro fator de importância. A Fig. 4.3 mostra as curvas de titulação de soluções 0,100 *M* de NaI (curva (a)), NaCl (curva (b)) e $NaBrO_3$ (curva (c)) com $AgNO_3$ 0,100 *M*.

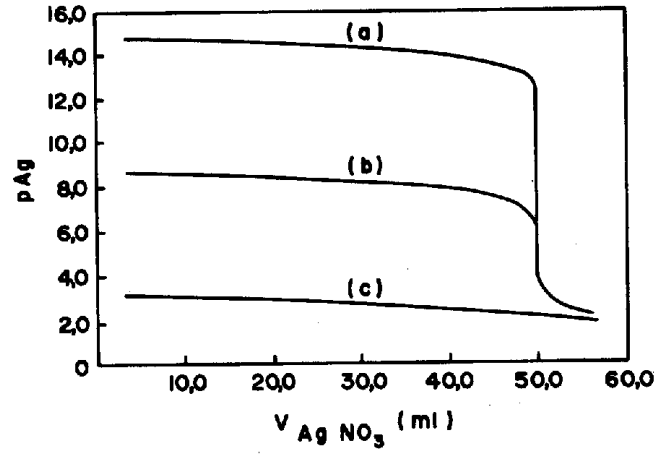


Figura 4.3 – Dependência da curva de titulação com a solubilidade do precipitado formado
a) Titulação de NaI 0,100 *M* com $AgNO_3$ 0,100 *M*
b) Titulação de NaCl 0,100 *M* com $AgNO_3$ 0,100 *M*
c) Titulação de $NaBrO_3$ 0,100 *M* com $AgNO_3$ 0,100 *M*

É possível observar, comparando as curvas de titulação, que a variação de pAg nas proximidades do ponto de equivalência é tanto mais acentuada quanto menor a solubilidade do precipitado formado (os valores dos produtos de solubilidade do AgI, AgCl e $AgBrO_3$ são, respectivamente, $8{,}3 \times 10^{-17}$, $1{,}56 \times 10^{-10}$ e $5{,}7 \times 10^{-5}$).

3. DETECÇÃO DO PONTO FINAL

Uma das maneiras usadas para se detectar o ponto final de uma titulação de precipitação é através da formação de um precipitado colorido. Por exemplo, pode-se determinar o ponto final da titulação de NaCl com $AgNO_3$ fazendo-se a titulação na presença de K_2CrO_4. Após a precipitação do Cl^- como AgCl ocorre a precipitação do Ag_2CrO_4, um precipitado vermelho, que indica o ponto final. Este é o fundamento do chamado método de Mohr.

Considere-se a titulação de 50,0 ml de solução 0,100 *M* em NaCl com solução equimolar de $AgNO_3$, a qual foi adicionada 1,0 ml de solução de K_2CrO_4, 0,10 *M* como indicador. O cálculo da concentração de Ag^+ e o valor de pAg no ponto final da titulação é feito da seguinte maneira:

Produto de solubilidade do $Ag_2CrO_4 = 1{,}3 \times 10^{-12}$.

Levando em conta que o volume no ponto final é aproximadamente 100 ml, tem-se:

$$[CrO_4^{2-}] = 1{,}0 \times 10^{-3}\ M.$$

Então substituindo-se este valor na expressão do produto de solubilidade:

$$[Ag^+]^2\ [CrO_4^{2-}] = K_s^0$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_s^0}{[CrO_4^{2-}]}}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{1{,}3 \times 10^{-12}}{1{,}0 \times 10^{-3}}}$$

$$[Ag^+] = 3{,}6 \times 10^{-5} M$$

$$pAg = 4{,}44.$$

Observe na Fig. 4.4 que, embora o ponto final ocorra após o ponto de equivalência, eles estão bastante próximos. Levando-se em conta a definição de erro de titulação (Eq. 3.22), conclui-se que tal erro é muito pequeno.

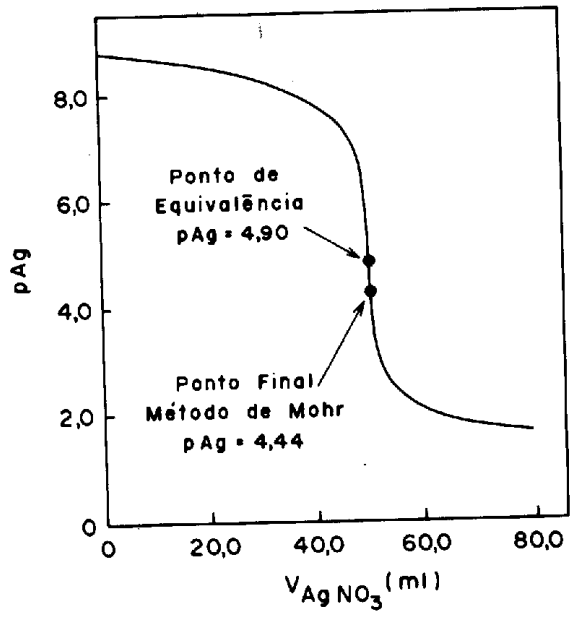


Figura 4.4 – Erro de titulação observado na determinação de Cl^- pelo método de Mohr

Outra maneira usada na determinação do ponto final de uma titulação de precipitação é baseada na formação de um complexo colorido.

Uma solução padrão de SCN^- pode ser usada para titular uma solução de Ag^+, utilizando-se íons Fe^{3+} como indicador. No ponto final, os íons SCN^- reagem com íons Fe^{3+} formando um complexo que confere à solução uma cor vermelha.

Esta é a base do chamado método de Volhard. Ele é usado, por exemplo, na determinação de haletos. Nesse caso, deixando de lado os detalhes, a solução de haletos é tratada com excesso de íons Ag^+ e este excesso é titulado com uma solução padrão de SCN^-, usando Fe^{3+} como indicador. Na parte experimental (Capítulo VIII – **volumetria** de precipitação) este método é discutido mais detalhadamente, juntamente com outro tipo de indicador, chamado indicador de adsorção.

CAPÍTULO V

VOLUMETRIA DE ÓXIDO-REDUÇÃO

Quando numa reação química ocorre transferência de elétrons, a ela dá-se o nome de reação de oxidação-redução, reação de óxido-redução ou simplesmente de reação redox.

Um grande número de métodos de análise baseia-se em reações deste tipo, incluindo vários métodos volumétricos, razão pela qual torna-se necessário aqui um estudo um pouco mais detalhado destes processos químicos.

1. O PROCESSO DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

O processo de oxidação envolve a perda de elétrons por parte de uma substância, enquanto que a redução envolve um ganho de elétrons para a espécie química em consideração. Esta perda ou ganho de elétrons, formalmente, **é indicada pela variação do número de oxidação das várias espécies envolvidas na reação considerada.**

Para melhor esclarecimento, considere-se os processos abaixo:

a) $Zn^0 + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu^0$

O número de oxidação do zinco variou de 0 para + 2.
O número de oxidação do íon cobre variou de +2 para 0.
Este é o caso onde íons "simples" estão envolvidos.

b) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$

O número de oxidação do crômio variou de +6 para +3.
O número de oxidação do íon ferro variou de +2 para +3.
Este é o caso onde ocorre a variação do número de oxidação de um átomo em agrupamentos iônicos (refere-se ao Cr no $Cr_2O_7^{2-}$).

c) $C + O_2 \xrightarrow[\Delta]{} CO_2$

O número de oxidação do carbono variou de 0 para +4.
O número de oxidação de oxigênio variou de 0 para -2.
Neste caso estão envolvidas substâncias moleculares, sólidas e gasosas.

Em qualquer reação de óxido-redução, o número de elétrons perdidos pela espécie química que sofre oxidação deve ser sempre igual ao número de elétrons ganhos pela espécie que sofre redução, de modo a manter a neutralidade de carga do meio. A relação entre o número de moles das substâncias reduzida e oxidada é fixada pelo balanceamento da reação.

2. AS SEMI-REAÇÕES

Pode-se separar uma reação redox em dois componentes, os quais são denominados de semi-reações. Este é um modo muito conveniente de indicar-se claramente qual espécie ganha elétrons e qual espécie perde elétrons. Quando somadas as semi-reações, os elétrons nelas simbolizados devem ser cancelados.

Para exemplificar, considere-se a reação que ocorre quando o zinco metálico é imerso em uma solução que contém íons Cu^{2+}

$$Zn^0 + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu^0. \qquad (5.1)$$

As semi-reações a serem consideradas no caso seriam:

oxidação do zinco $\quad Zn^0 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-. \qquad (5.2)$

redução dos íons Cu^{2+} $\quad Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu^0. \qquad (5.3)$

A soma das Eqs. (5.2) e (5.3) fornece diretamente a Eq. (5.1), onde a neutralidade de cargas é observada. Para se escrever corretamente as semi-reações, de modo a descrever um processo químico termodinamicamente permitido, é necessário ter-se conhecimento da tendência das várias substâncias em ganhar ou perder elétrons. Os reagentes oxidantes possuem uma forte afinidade por elétrons e podem fazer com que outras substâncias sejam oxidadas, retirando delas os elétrons que necessitam para se reduzir. Por outro lado, os agentes redutores facilmente cedem elétrons às espécies oxidantes, reduzindo-as.

Como regra geral, pode-se escrever:

Agentes oxidantes
- reduzem-se;
- retiram elétrons das substâncias redutoras;
- têm seus números de oxidação diminuídos na reação.

Agentes redutores
– oxidam-se;
– fornecem elétrons às substâncias oxidantes;
– têm seus números de oxidação aumentados na reação.

Como exemplo, considere a reação

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O, \quad (5.4)$$

cujas semi-reações seriam:

$$5Fe^{2+} \rightleftarrows 5Fe^{3+} + 5e^-, \quad (5.5)$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O. \quad (5.6)$$

Tem-se que:

MnO_4^-: substância oxidante; retira elétrons dos íons Fe^{2+}; o número de oxidação do manganês varia de +7 no MnO_4^- para +2 no Mn^{2+}.
Fe^{2+}: substância redutora; fornece elétrons ao manganês do MnO_4^-; o número de oxidação do ferro varia de +2 para +3.

3. PILHAS OU CELAS GALVÂNICAS

As reações redox podem ocorrer pela transferência direta de elétrons do doador (agente redutor) para o aceitador (agente oxidante), pelo contato íntimo das duas espécies, ou pela transferência dos elétrons por meio de um condutor metálico externo, sem que as duas espécies reagentes estejam em contato. Este último fato revela um aspecto único destas reações de oxidação-redução.

Para exemplificar, considere-se os dois casos abaixo:

a) Transferência direta de elétrons

Ao ser mergulhada numa solução contendo íons Hg^{2+}, uma lâmina de cobre torna-se "prateada" pela deposição de mercúrio metálico em sua superfície. A reação é indicada por:

$$Hg^{2+} + Cu^0 \rightleftarrows Hg^0 + Cu^{2+}.$$

Tanto neste caso como naquele onde o zinco metálico reduz os íons Cu^{2+}, os íons (agentes oxidantes) migram até a placa metálica (agente redutor) onde, na sua superfície, são reduzidos e depositados na forma metálica.

b) Transferência indireta de elétrons

Considere-se, dentre tantas outras, a reação

$$Zn^0 + Cu^{2+} \rightleftarrows Cu^0 + Zn^{2+}.$$

Pode-se construir um sistema onde as semi-reações envolvidas no processo ocorram sem que as espécies reagentes estejam em contato direto. Este sistema é chamado de Pilha ou Cela Galvânica e está descrito esquematicamente na Fig. 5.1.

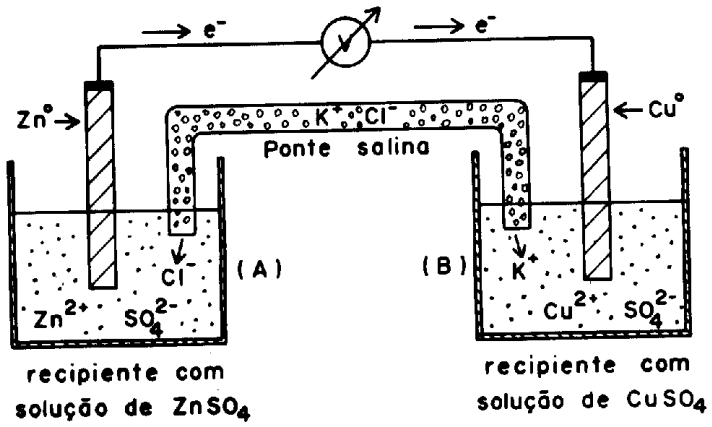


Figura 5.1 – Esquema de uma cela galvânica

No recipiente (A) observa-se que a placa de zinco se dissolve formando íons Zn^{2+}. Os elétrons liberados são conduzidos pelo condutor externo até o recipiente (B) onde os íons Cu^{2+} são reduzidos, depositando-se sobre a placa de cobre.

Pode-se escrever então que:

(i) $Zn^0 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-$,

(ii) $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu^0$

$$Cu^{2+} + Zn^0 \rightleftarrows Cu^0 + Zn^{2+},$$

onde (i) e (ii) são as semi-reações(*) do processo redox.

Entre os dois recipientes é necessário a existência de uma ponte salina. Ela é constituída de um tubo (geralmente na forma de U) contendo uma solução concentrada de um eletrólito forte (usualmente KCl) embebida em uma matriz gelatinosa para prevenir o sifonamento da solução de um reci-

(*) Para melhor esclarecimento é preciso citar que as semi-reações são também conhecidas como reações de meia-cela ou simplesmente meia-cela, quando se considera o processo indireto de transferência de elétrons. No texto, os dois termos serão considerados indistintamente

piente para outro. A função da ponte salina é efetuar o contato elétrico entre as duas cubas, de modo a manter a neutralidade de cargas do sistema. A deposição de Cu^{2+} na cuba (B) deixa um excesso de duas cargas negativas na solução de Cu^{2+} e a formação dos íons Zn^{2+} causa um excesso de duas cargas positivas na solução de Zn^{2+}. Estas cargas são neutralizadas pelo movimento de íons através da ponte salina (vide Fig. 5.1).

4. POTENCIAL DA SEMI-REAÇÃO (OU POTENCIAL DA MEIA-CELA)

Dentre as várias substâncias que poderiam estar envolvidas em reações redox, a tendência em se reduzir ou se oxidar varia bastante e é medida por um número denominado Potencial Padrão de Eletrodo, também chamado de Potencial de Meia-Cela, Potencial de Semi-Reação ou simplesmente de Potencial Padrão (E^0).

Em uma pilha galvânica onde cada meia-cela é constituída por soluções iônicas de mesma concentração molar, a direção do fluxo de elétrons depende da composição das duas meias-celas, ou seja, das duas semi-reações envolvidas e, por conseqüência, dos seus potenciais.

Cada meia-cela (semi-reação) tem um Potencial Padrão de Eletrodo (em Volts) medido em relação a um padrão de referência, o qual precisa ser de fácil construção, exibir comportamento reversível e produzir potenciais constantes e reprodutíveis. Um eletrodo que preenche estas condições é o Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH), razão pela qual foi escolhido como referência.

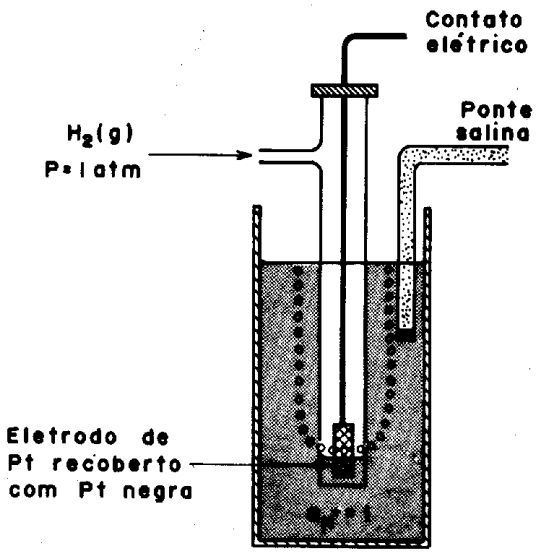


Figura 5.2 – Eletrodo Padrão de Hidrogênio

A semi-reação envolvida é:

$$H_{2(g)} \rightleftarrows 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = 0{,}000 \text{ Volts}$$

Admite-se que este processo é dividido em 2 estágios

$$H_{2(g)} \rightleftarrows H_2 \text{ (sol. sat.)}, \tag{5.7}$$

$$H_2(\text{sol. sat.}) \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-, \tag{5.8}$$

$$H_{2(g)} \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-, \tag{5.9}$$

onde na Eq. (5.7) tem-se a dissolução do gás na solução para, em seguida, ocorrer a transferência de elétrons. A este padrão foi atribuído um Potencial de Redução zero (E^0 = 0,000 Volts).

A convenção de IUPAC(*) estabelece que o Potencial Padrão de Eletrodo (ou mais exatamente o Potencial Padrão de Eletrodo Relativo) e o seu sinal, será aplicado às semi-reações escritas como semi-reações de *Redução*, daí o nome Potencial Padrão de Redução. De acordo com esta nomenclatura, os termos Potencial Padrão de Eletrodo e Potencial Padrão de Redução são sinônimos.

Às meias-celas que forçam a espécie H^+ a aceitar elétrons (reduzem H^+ a $H_{2(g)}$) são atribuídos $E^0 < 0$ e àquelas que aceitam elétrons da semi-reação de redução do $H_{2(g)}$ (oxidam $H_{2(g)}$ a H^+) são atribuídos $E^0 > 0$. Assim sendo, agentes oxidantes como o MnO_4^- possuem $E^0 > 0$ e agentes redutores como Zn^0 possuem $E^0 < 0$. Generalizando, entre duas semi-reações, aquela que possuir maior Potencial de Redução força a outra a receber elétrons.

As reações de óxido-redução são espontâneas (termodinamicamente permitidas) se o Potencial da reação total é maior que zero. A título de esclarecimento, considere-se as semi-reações

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu^0 \qquad E_1^0 = +0{,}337 \text{ Volts}, \tag{5.10}$$

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn^0 \qquad E_2^0 = -0{,}763 \text{ Volts}. \tag{5.11}$$

Invertendo-se (5.11)(**)

$$Zn^0 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^- \qquad E_2^{0\prime} = +0{,}763 \text{ Volts}. \tag{5.12}$$

Somando-se (5.10) e (5.12) tem-se

$$Cu^{2+} + Zn^0 \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu^0 \qquad E_T^0 = 1{,}100 \text{ Volts},$$

onde $E_T^0 = E_1^0 + E_2^{0\prime}$. Como $E_T^0 > 0$, a reação é espontânea (ocorre da esquerda para a direita).

(*) International Union of Pure and Applied Chemistry

(**) Invertendo-se a semi-reação, inverte-se o sinal do seu Potencial Padrão de Eletrodo

Por outro lado, se a Eq. (5.10) fosse invertida (ao invés da Eq. (5.11)) a situação seria:

$$Cu^0 \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e^- \qquad E_1^{0'} = -0{,}337 \text{ Volts}, \tag{5.13}$$

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn^0 \qquad E_2^0 = -0{,}763 \text{ Volts}, \tag{5.14}$$

$$Zn^{2+} + Cu^0 \rightleftarrows Zn^0 + Cu^{2+} \qquad E_T^0 = -1{,}100 \text{ Volts}, \tag{5.15}$$

onde $E_T^0 = E_1^{0'} + E_2^0$.

Isto significa que a reação entre cobre e íons zinco não é espontânea.

5. A EQUAÇÃO DE NERNST

O Potencial de qualquer pilha depende não somente dos componentes do sistema reacionante, isto é, das meias-celas, mas também das suas concentrações. Verifica-se que uma pilha composta por duas meias-celas de zinco produzirá uma corrente elétrica se as concentrações de íons Zn^{2+} forem diferentes nas duas meias-celas.

A equação que relaciona o potencial real de uma meia-cela com as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas (reagentes e produtos da semi-reação) é conhecida como equação de Nernst.

Seja considerada a reação de meia-cela:

$$aA + bB + n\ell^- \rightleftarrows cC + dD.$$

A equação de Nernst, em termos exatos, para a semi-reação acima citada seria:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ell n \frac{(aA)^a (aB)^b}{(aC)^c (aD)^d} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ell n \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b},$$

onde: E = Potencial real da meia-cela.

E^0 = Constante característica da semi-reação em questão (Potencial Padrão de Eletrodo)[1].

R = Constante universal dos gases = 8,314 V. C. K^{-1}. mol^{-1}.

T = Temperatura da experiência em graus absolutos (Kelvin).

n = número de elétrons que participa da reação, definido pela equação que descreve a meia-cela.

F = Faraday = 96493 C. mol^{-1}.

ℓn = logaritmo natural = 2,303 $\log_{10}$.

(aA), (aB), (aC), (aD) = atividade dos reagentes e produtos da reação.

Usando-se logaritmo na base 10 e os valores de R e F, pode-se escrever que:

a) Para $T = 25^\circ$ C ($T = 298$ K)

$$E = E^0 - \frac{2{,}303\,RT}{nF} \log \frac{(aC)^c\,(aD)^d}{(aA)^a\,(aB)^b}$$

$$= E^0 - \frac{0{,}059}{n} \log \frac{(aC)^c\,(aD)^d}{(aA)^a\,(aB)^b}.$$

b) Para $T = 30^\circ$ C ($T = 303$ K)

$$E = E^0 - \frac{0{,}060}{n} \log \frac{(aC)^c\,(aD)^d}{(aA)^a\,(aB)^b}.$$

Algumas simplificações podem ser feitas, no que diz respeito ao conceito de atividade. Sabe-se que: a) para íons e/ou moléculas em soluções diluídas, a atividade é aproximadamente igual à concentração molar; b) para o solvente em soluções diluídas, a atividade é igual à fração molar do solvente, que é aproximadamente a unidade (por isso, para soluções aquosa diluídas $a_{H_2O} \cong 1$); c) para sólidos ou líquidos puros em equilíbrio com a solução, a atividade é exatamente a unidade; d) para gases em equilíbrio com a solução, a atividade é igual à pressão parcial do gás, em atmosferas e e) para mistura de líquidos, a atividade é aproximadamente igual à sua fração molar.

Os seguintes casos são citados como exemplos:

Semi-Reação ($T = 25^\circ$ C)

(a) $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn^0$ $\qquad E = E^0 - \frac{0{,}059}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]}$.

(b) $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$ $\qquad E = E^0 - \frac{0{,}059}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$.

(c) $2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_{2(g)}$ $\qquad E = E^0 - \frac{0{,}059}{2} \log \frac{pH_2}{[H^+]^2}$.

(d) $AgCl + e^- \rightleftarrows Ag^0 + Cl^-$ $\qquad E = E^0 - \frac{0{,}059}{1} \log \frac{[Cl^-] \cdot 1}{1}$.

(e) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$$E = E^0 - \frac{0{,}059}{6} \log \frac{[Cr^{3+}]^2 \cdot 1}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}.$$

Pelo exemplo (e) verifica-se que alguns potenciais dependem do pH do meio. De um modo geral, pode-se descrever tais sistemas com a equação química:

$$Ox + mH^+ + ne^- \rightleftarrows Red.$$

Aplicando a equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{2{,}303\ RT}{nF} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]\,[H^+]^m},$$

considerando-se as devidas aproximações, se permitidas.

6. CÁLCULO DO POTENCIAL DA MEIA-CELA USANDO OS VALORES DE E^0

Este tipo de cálculo será ilustrado usando-se o par redox MnO_4^-/Mn^{2+} em meio ácido.

Problema: Calcular o potencial real de uma solução de permanganato de potássio, onde $[MnO_4^-] = 10^{-1}\ M$, $[Mn^{2+}] = 10^{-4}\ M$ e pH = 1. Considerar $T = 30°$ C e $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51$ Volts

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{0{,}060}{n} \log \frac{[Mn^{2+}] \cdot 1}{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51 - \frac{0{,}060}{5} \log \frac{(10^{-4})}{(10^{-1})\,(10^{-1})^8}$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51 + \frac{0{,}060}{5} \log \frac{(10^{-1})\,(10^{-1})^8}{(10^{-4})}$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51 + 0{,}012 \log 10^{-5}$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51 + 0{,}012\,(-5)$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51 - 0{,}060$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}45 \text{ Volts, em pH} = 1.$$

Em pH = 3 o valor do Potencial de Redução seria:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51 + 0{,}012 \log \frac{(10^{-1})\,(10^{-3})^8}{(10^{-4})}$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51 + 0{,}012 \log 10^{-21}$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}26 \text{ Volts.}$$

O mesmo esquema de cálculo é válido para outras semi-reações, considerando-se as devidas aproximações, quando válidas.

7. CURVAS DE TITULAÇÃO

a) Considerações gerais

O curso de uma reação ácido-base pode ser seguido através de uma curva do pH *versus* o volume do titulante. Analogamente, no caso de uma reação redox, faz-se o mesmo através de uma curva do Potencial (E) *versus* o volume do titulante (V).

Para ter-se uma idéia geral do problema, suponha-se inicialmente uma reação redox hipotética, composta pelas semi-reações abaixo mencionadas:

$$Ox_1 + n_1 e^- \rightleftarrows Red_1, \tag{5.16}$$

$$Ox_2 + n_2 e^- \rightleftarrows Red_2. \tag{5.17}$$

Para ter-se um sistema redox (total) com as cargas balanceadas, considera-se como uma possibilidade:

$$Red_1 \rightleftarrows Ox_1 + n_1 e^- \qquad (\times n_2), \tag{5.18}$$

$$Ox_2 + n_2 e^- \rightleftarrows Red_2 \qquad (\times n_1), \tag{5.19}$$

$$n_2\, Red_1 + n_1 Ox_2 \rightleftarrows n_2 Ox_1 + n_1 Red_2. \tag{5.20}$$

Supondo-se que nesta reação Red_1 é a amostra, Ox_2 o titulante e que a reação é espontânea, pode-se calcular o valor de E (Potencial Real do sistema total) para cada ponto da titulação de Red_1 com Ox_2 e, com estes valores, construir um gráfico Potencial *versus* Volume.

A curva de titulação, por conveniência, pode ser dividida em três seções principais:

(a.1) A região antes do Ponto de Equivalência.
(a.2) A região no Ponto de Equivalência.
(a.3) A região após o Ponto de Equivalência.

(a.1) – Na região antes do Ponto de Equivalência (PE), o Potencial E é convenientemente calculado a partir da razão entre as concentrações (conhecidas) dos componentes do par redox da amostra, aplicando-se a equação de Nernst:

$$E = E_1^0 - \frac{RT}{n_1 F} \ell n \frac{[Red_1]}{[Ox_1]}.$$

Se a amostra está inicialmente na forma reduzida (Red_1) e se X é a porcentagem de oxidante (Ox_2) adicionado, para $0 < X < 100$ pode-se escrever

$$E = E_1^0 - \frac{RT}{n_1 F} \ell n \frac{100 - X}{X}.$$

Quando $X = 50$, isto é, ao adicionar-se a metade da quantidade de Ox_2 necessária para se atingir o Ponto de Equivalência, tem-se que:

$$E = E_1^0 - \frac{RT}{n_1 F} \ell n\ 1,$$

ou seja, $E = E_1^0$.

(a.2) – No Ponto de Equivalência da reação descrita pela Eq. (5.20), n_1 moles de Ox_2 (titulante) foram adicionados a n_2 moles de Red_1 (amostra).

Para a semi-reação da amostra, $Ox_1 + n_1 e^- \rightleftarrows Red_1$, pode-se escrever:

$$E_{eq} = E_1^0 - \frac{RT}{n_1 F} \ell n \left(\frac{[Red_1]}{[Ox_1]} \right)_{eq}, \qquad (A)$$

e para a do titulante, $Ox_2 + n_2 e^- \rightleftarrows Red_2$,

$$E_{eq} = E_2^0 - \frac{RT}{n_2 F} \ell n \left(\frac{[Red_2]}{[Ox_2]} \right)_{eq}. \qquad (B)$$

No Ponto de Equivalência é válida a igualdade

$$\left(\frac{[Red_1]}{[Ox_1]} \right)_{eq} = \left(\frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \right)_{eq} \qquad (C)$$

Multiplicando-se (A) por n_1, (B) por n_2 e somando-se as equações, levando-se em consideração a igualdade (C), tem-se que:

$$(n_1 + n_2) E_{eq} = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0$$

$$E_{eq} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)}.$$

Assim sendo, no Ponto de Equivalência do sistema, o Potencial é uma média aritmética ponderada dos Potenciais Padrão dos dois pares redox envolvidos na titulação.

Se $n_1 = n_2 = n$, $E_{eq} = (E_1^0 + E_2^0)/n$. Nestas condições a curva de titulação é simétrica nas vizinhanças do Ponto de Equivalência, se os efeitos de diluição forem desprezíveis.

(a.3) – Após o Ponto de Equivalência, para se calcular o Potencial Real da solução resultante, aplica-se a equação de Nernst ao sistema (par) redox do titulante (Eq. 5.17).

$$E = E_2^0 - \frac{RT}{n_2 F} \ell n \frac{[Red_2]}{[Ox_2]}.$$

Admitindo-se reação total entre Red_1 e Ox_2, pode-se escrever que

$[Red_2]/[Ox_2] = 100/(X - 100)$, onde $[Red_2] = 100$ (100%), porque todo Ox_2 (titulante) transformou-se em Red_2 durante a titulação de Red_1, e $[Ox_2] = X - 100$, onde X é a quantidade (em porcentagem) de Ox_2 adicionada, a qual indica claramente quanto de Ox_2 tem-se em excesso na solução.

Assim sendo, quando $X = 200$ (isto é, adicionou-se o dobro de Ox_2 necessário para titular Red_1), $E = E_2^0$. Portanto, após o Ponto de Equivalência, o Potencial estará situado na região de E_2^0.

Além destas considerações, é necessário citar que, aplicando-se convenientemente a equação de Nernst, é possível a determinação das quantidades de cada espécie química em equilíbrio, em qualquer instante da titulação.

b) Construção das curvas de titulação

Exemplo 1

Titulação de 25,00 ml de uma solução de $FeSO_4$ 0,1000 N com solução 0,1000 N de Ce^{4+} em meio sulfúrico. Considere-se a temperatura da titulação como sendo $T = 30^\circ$ C

Semi-reações:

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+} \qquad E^0 = +1{,}44 \text{ Volts}, \qquad (5.21)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad E^0 = +0{,}77 \text{ Volts}. \qquad (5.22)$$

Invertendo-se (5.22) e somando-se com (5.21) tem-se

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+} \qquad E^0 = +1{,}44 \text{ Volts}, \qquad (5.23)$$

$$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e^- \qquad E^0 = -0{,}77 \text{ Volts} \qquad (5.24)$$

Reação Total:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftarrows Ce^{3+} + Fe^{3+} \qquad E^0 = +0{,}67 \text{ Volts}. \qquad (5.25)$$

Como $\Sigma E^0 = E_T^0 > 0$, a titulação de Fe^{2+} com Ce^{4+} pode ser efetuada, desde que as condições o permitam.

Seja considerada a região da curva antes do Ponto de Equivalência.

Antes da titulação ser iniciada ($V = 0$ ml).

Neste ponto, teoricamente, somente íons Fe^{2+} estariam presentes na solução. Entretanto, na realidade, tem-se também uma certa quantidade de íons Fe^{3+} em solução, devido à oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} pelo oxigênio do ar dissolvido na água. Assim sendo, do ponto de vista teórico, pode-se calcular o Potencial inicial através da equação de Nernst. Isto não é feito entretanto, porque é difícil uma avaliação da concentração de Fe^{3+} presente, antes da adição de qualquer quantidade de Ce^{4+}. O Potencial inicial, neste caso, deve ser, necessariamente, medido. De um modo geral, o Potencial não é calculado para o ponto inicial da titulação, mas sim, logo após a adição de uma pequena

quantidade de titulante, sendo este o potencial inicial (de Referência) para o processo.

Após a adição de 5,00 ml de titulante (V = 5,00 ml).

Após a adição de uma certa quantidade de íons Ce^{4+}, pode-se calcular as concentrações dos vários outros íons presentes em solução. Durante os cálculos, deve-se considerar as concentrações molares das espécies. Neste caso, entretanto, o uso de unidades de concentração Normal(*) não constitui um problema, porque, como tem-se a transferência de um elétron para ambos os íons, a unidade Normal é igual à unidade Molar. Sendo assim, pode-se escrever que:

nº de moles inicial de $Fe^{2+} = n^0 Fe^{2+} = 25{,}00 \times 10^{-3} \times 0{,}1000 = 2{,}500$ mmoles.

nº de moles de Fe^{2+} que reagiram = $nCe^{4+} = nFe^{3+} = 5{,}00 \times 10^{-3} \times 0{,}1000 =$
$= 0{,}500$ mmoles.

nº de moles de Fe^{2+} que não reagiram = $n^*Fe^{2+} = (n^0 Fe^{2+} - nCe^{4+}) =$
$= 2{,}000$ mmoles.

Tem-se então que:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0{,}060}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]},$$

ou

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0{,}060}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.$$

No presente caso, pode-se escrever que

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0{,}060}{1} \log \frac{(nFe^{3+}/V_{Total})}{(n^*Fe^{2+}/V_{Total})}$$

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0{,}060}{1} \log \frac{(nFe^{3+})}{(n^*Fe^{2+})}.$$

Assim,

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0{,}060}{1} \log \frac{0{,}500}{2{,}000} = 0{,}77 + 0{,}060 \log 0{,}250$$

$$E = 0{,}73 \text{ Volts.}$$

Após a adição de 12,50 ml de titulante

(*) – A unidade de concentração Molar é a adotada pela convenção da IUPAC, mas a unidade de concentração Normal é ainda a mais usada

$$n^0 Fe^{2+} = 2{,}500 \text{ mmoles}$$
$$nCe^{3+} = nFe^{3+} = 12{,}50 \times 10^{-3} \times 0{,}1000 = 1{,}250 \text{ mmoles}$$
$$(n^0 Fe^{2+} - nCe^{4+}) = n^* Fe^{2+} = 1{,}250 \text{ mmoles}$$
$$E = 0{,}77 + 0{,}060 \log \frac{1{,}250}{1{,}250} \qquad E = 0{,}77 \text{ Volts.}$$

Deve-se observar que após a adição da metade da quantidade de titulante necessária para que o Ponto de Equivalência seja atingido, o Potencial do sistema é igual ao Potencial de Eletrodo do par redox da amostra, no caso, Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Usando-se a mesma sistemática de cálculo, obtém-se os valores E = = 0,81 Volts e E = 0,91 Volts após a adição de 20,00 ml e 24,90 ml do titulante, respectivamente.

No Ponto de Equivalência (V = 25,00 ml)

Para a reação redox genérica

$$n_2 Red_1 + n_1 Ox_2 \rightleftarrows n_2 Ox_1 + n_1 Red_2, \tag{5.20}$$

tem-se que

$$E_{eq} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2},$$

onde n_1 e n_2 indicam o número de elétrons transferidos em cada semi-reação. Assim sendo, para a reação:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftarrows Ce^{3+} + Fe^{3+},$$

tem-se que

$$E_{eq} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{1 + 1}.$$

$$E_{eq} = \frac{1{,}44 + 0{,}77}{2} = \frac{2{,}21}{2} = 1{,}11 \text{ Volts.}$$

Depois do Ponto de Equivalência a equação de Nernst deve ser escrita em termos do valor do Potencial Padrão do par redox do titulante. Tem-se então,

$$E = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + \frac{0{,}060}{1} \log \frac{nCe^{4+}}{nCe^{3+}},$$

considerando-se que

$$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = \frac{(nCe^{4+}/V_{Total})}{(nCe^{3+}/V_{Total})} = \frac{nCe^{4+}}{nCe^{3+}}.$$

Para V = 25,10 ml

$n\text{Ce}^{3+}$ = nº moles de Ce^{3+} formado = $n^0 Fe^{3+}$ = 2,500 mmoles

nº de moles de Ce^{4+} adicionando = $n^0 Ce^{4+} = 25{,}10 \times 10^{-3} \times 0{,}1000 =$
$= 2{,}510$ mmoles

nº de moles de Ce^{4+} que não reagiram = $n\text{Ce}^{4+}$ = 0,010 mmoles

Assim sendo,

$$E = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + \frac{0{,}060}{1} \log \frac{n\text{Ce}^{4+}}{n\text{Ce}^{3+}} = 1{,}44 + 0{,}060 \log \frac{0{,}010}{2{,}500}$$

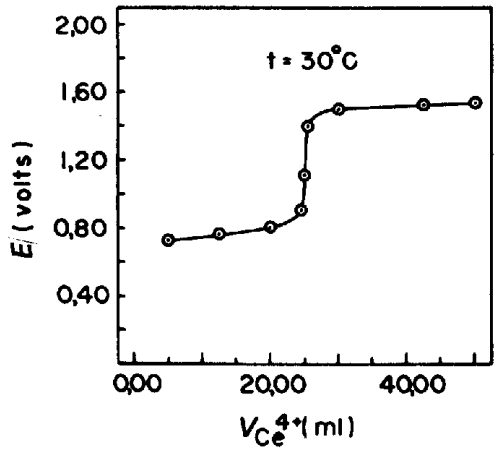
$$E = 1{,}44 + 0{,}060 \log \frac{0{,}010}{2{,}500}$$

$$E = 1{,}30 \text{ Volts.}$$

Fazendo-se o mesmo tipo de raciocínio, pode-se calcular o valor do Potencial E após a adição de 30,00, 42,50 e 50,00 ml da solução de Ce^{4+}. Os valores de E calculados são respectivamente 1,40, 1,43 e 1,44 Volts.

Deve-se observar que para V = 50,00 ml (o dobro do volume de titulante necessário para se atingir o Ponto de Equivalência) o valor do Potencial do sistema é igual ao do par Ce^{4+}/Ce^{3+}.

Colocando-se os valores calculados em um gráfico, tem-se a curva descrita pela Fig. 5.3.



$V_{Ce^{4+}}$ (ml)	E (volts)
0,00	—
5,00	0,73
12,50	0,77
20,00	0,81
24,90	0,91
25,00	1,11 (PE)
25,10	1,30
30,00	1,40
42,50	1,43
50,00	1,44

Figura 5.3 – Curva de titulação de 25,00 ml de uma solução de Fe^{2+} 0,1000 N com solução 0,1000 N de Ce^{4+}

Exemplo 2

Titulação de 100,00 ml de uma solução de Fe^{2+} 0,1000 N com uma solução 0,1000 N de permanganato de potássio, em meio ácido (H_2SO_4).

A temperatura agora considerada é de 25°C e, para simplificar os cálculos, a concentração dos íons H^+ será considerada 1,00 *M* e constante durante toda a titulação.

Semi-reações envolvidas:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad E^0 = +0{,}77 \text{ Volts}, \qquad (5.26)$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^0 = +1{,}51 \text{ Volts}. \qquad (5.27)$$

Invertendo-se e multiplicando-se (5.26) por 5 tem-se:

$$5Fe^{2+} \rightleftarrows 5Fe^{3+} + 5e^- \qquad E^0 = -0{,}77 \text{ Volts}, \qquad (5.28)$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^0 = +1{,}51 \text{ Volts}. \qquad (5.27)$$

Reação Total:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightleftarrows 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$E_T^0 = +0{,}74 \text{ Volts}. \qquad (5.29)$$

Como $\Sigma E^0 = E_T^0 > 0$, pode-se titular a solução de Fe^{2+} com MnO_4^- em meio ácido, sob condições favoráveis.

Para os cálculos e a construção da curva Potencial *versus* Volume deste sistema, deve-se ter em mente duas observações importantes:

1ª) Neste caso, a $[H^+]$ é mantida constante (1,00 *M*) durante a titulação, para tornar o exemplo mais claro e didático.

2ª) Como à equação de Nernst devem ser aplicadas somente concentrações Molares, depois do Ponto de Equivalência, as concentrações das espécies que envolvem os íons manganês devem ser divididas por cinco.

Na região da curva antes do Ponto de Equivalência não existem problemas de cálculos. Estes devem ser feitos exatamente do mesmo modo como foram efetuados para o sistema Ce^{4+}/Fe^{2+}. As observações feitas anteriormente continuam válidas. Mesmo assim, para melhor ilustrar, considere-se o ponto da curva onde foi adicionada a metade da quantidade de MnO_4^- necessária para atingir o Ponto de Equivalência do sistema, isto é, V = 50,00 ml.

Considerando-se a Eq. (5.26) pode-se escrever:

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0{,}059}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0{,}059}{1} \log \frac{(n^*Fe^{2+}/V_{Total})}{(nFe^{3+}/V_{Total})}$$

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0{,}059}{1} \log \frac{(n^*Fe^{2+})}{(nFe^{3+})},$$

onde n^*Fe^{2+} é o número de moles de Fe^{2+} que não reagiu.

O número total de moles de Fe^{2+} é $n^0Fe^{2+} = 100{,}00 \times 10^{-3} \times 0{,}100 =$ $= 10{,}0$ mmoles e a concentração molar do titulante é $[MnO_4^-] = 0{,}1000/5 =$ $= 0{,}0200\,M$. Assim, ao se adicionar 50,00 ml de solução de MnO_4^-, 1,0 mmol deste reagente estará sendo introduzido no sistema.

Pela estequiometria da reação (Eq. (5.29)) sabe-se que 1 mol de MnO_4^- reagirá com 5 moles de Fe^{2+} e portanto o número de moles de Fe^{2+} que reagiu (que é igual ao número de moles de Fe^{3+} formado) foi 5,0 mmoles. Sendo assim, o número de moles de Fe^{2+} que não reagiu será $n^*Fe^{2+} =$ $= 10{,}0 - 5{,}0 = 5{,}0$ mmoles.

Aplicando a equação de Nernst:

$$E = 0{,}77 - \frac{0{,}059}{1} \log \frac{(5{,}0)}{(5{,}0)}$$

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77 \text{ Volts.}$$

Observe que este é realmente o resultado esperado.

No ponto de Equivalência, para casos onde íons H^+ estão envolvidos em uma das semi-reações, tem-se que tecer algumas outras considerações, apesar do raciocínio ser idêntico ao caso mais simples discutido anteriormente.

Já foi visto que, para o caso onde os íons H^+ não participam de nenhuma das duas semi-reações,

$$E_{eq} = \frac{n_1E_1^0 + n_2E_2^0}{n_1 + n_2} .$$

Esta equação, entretanto, pode-se tornar mais geral se as semi-reações abaixo forem consideradas:

$$Ox_1 + mH^+ + n_1e^- \rightleftarrows Red_1 + m/2\,H_2O,$$

$$Ox_2 + nH^+ + n_2e^- \rightleftarrows Red_2 + n/2\,H_2O.$$

Com um raciocínio semelhante ao já discutido, chega-se à conclusão que, em $T = 25°C$ e no ponto de equivalência do sistema:

$$E_{eq} = \frac{n_1E_1^0 + n_2E_2^0}{n_1 + n_2} - \frac{0{,}059}{n_1 + n_2} \log \frac{1}{[H^+]^{m+n}}$$

onde m e/ou n pode(m) ser igual(is) a zero. Se $m = n = 0$,

$$E_{eq} = \frac{n_1E_1^0 + n_2E_2^0}{n_1 + n_2} .$$

No caso em questão, onde somente a semi-reação do permanganato envolve íons H^+, pode-se escrever que

$$E = E_{eq} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}}{6} - \frac{0,059}{6}\log\frac{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]}{[H^+]^8[MnO_4^-][Fe^{3+}]}.$$

Mas, de acordo com a estequiometria no ponto de equivalência, tem-se que

$$[Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}]$$

$$[Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-]$$

e, em conseqüência disto

$$\frac{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]}{[Fe^{3+}][MnO_4^-]} = 1.$$

Desta forma,

$$E = E_{eq} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}}{6} - \frac{0,059}{6}\log\frac{1}{[H^+]^8}$$

$$E = E_{eq} = \frac{+0,77 + 5(+1,51)}{6} - \frac{0,059}{6}\log\frac{1}{(1)^8}$$

$$E_{eq} = +1,39 \text{ Volts.}$$

Depois do Ponto de Equivalência, a semi-reação utilizada para o cálculo do Potencial é a do permanganato. A título de exemplo, considere-se o caso onde o volume de titulante adicionado é $V_{MnO_4^-} = 200,00$ ml.

$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{0,059}{5}\log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8},$$

lembrando que:

$[H^+] = 1,00\,M$ = constante, $[Mn^{2+}] = [Fe^{3+}]$, $[Mn^{2+}] = \frac{nMn^{2+}}{V_{Total}}$ e

$[MnO_4^-] = \frac{nMnO_4^-}{V_{Total}}$, onde,

nMn^{2+} é o número total de íons Mn^{2+} formados na reação e $nMnO_4^-$ é o número de moles de MnO_4^- em excesso.

Sendo $[H^+]$ mantida constante durante a titulação

$$\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} = \frac{nMn^{+2}}{nMnO_4^-}.$$

Pela estequiometria da reação, verifica-se que o número de moles de Mn^{2+} formado é igual ao número de moles de MnO_4^- usado para oxidar o

Fe^{2+}. O número de moles de MnO_4^- usado para oxidar o Fe^{2+} pode ser calculado da seguinte maneira:

$n Mn^{2+} = n MnO_4^-$ que reagiram = $100{,}00 \times 10^{-3} \times 0{,}0200 = 2{,}00$ mmoles.

O número de moles de MnO_4^- em excesso é:

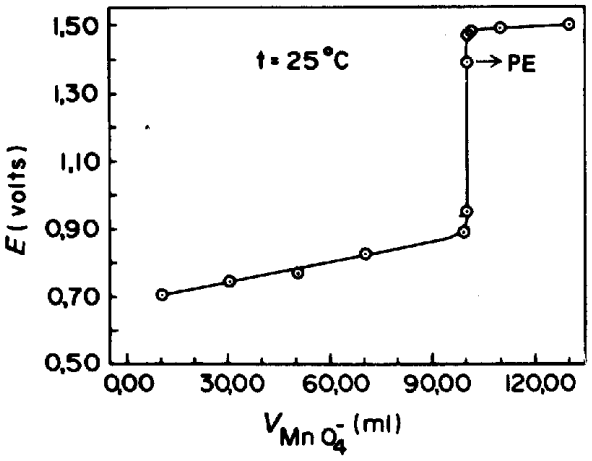
$$n MnO_4^- = 100{,}00 \times 10^{-3} \times 0{,}0200 = 2{,}00 \text{ mmoles.}$$

Aplicando a equação de Nernst:

$$E = 1{,}51 - \frac{0{,}059}{5} \log \frac{(2{,}00)}{(2{,}00)\ (1{,}00)^8}$$

$$E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51 \text{ Volts.}$$

Este é o resultado esperado. Usando-se o mesmo raciocínio pode-se calcular os potenciais dos outros pontos da curva, resultando no gráfico descrito pela Fig. 5.4.



$V_{MnO_4^-}$ (ml)	E (volts)
0,00	—
10,00	0,71
30,00	0,75
50,00	0,77
70,00	0,79
90,00	0,83
99,00	0,89
99,90	0,95
100,00	1,39 (PE)
100,10	1,47
101,00	1,48
110,00	1,49
130,00	1,50

Figura 5.4 – Curva de titulação de 100,00 ml de uma solução de Fe^{2+} 0,1000 *N* com uma solução 0,1000 *N* de $KMnO_4$

8. DETECÇÃO DO PONTO FINAL

Uma titulação envolvendo reações de óxido-redução é caracterizada por uma mudança pronunciada do Potencial de Redução do sistema ao redor do seu Ponto de Equivalência. A indicação do Ponto Final da titulação pode ser feita por três métodos:

(a) Visualmente, sem adição de indicadores.

(b) Visualmente, com a adição de indicadores.

(c) Por métodos eletroanalíticos (ex: Potenciometria), os quais não serão discutidos neste texto.

Em algumas titulações redox, o próprio titulante ou um produto da reação pode agir como indicador do Ponto Final da titulação, bastando para isto que tal espécie química provoque uma mudança rápida e perceptível na cor da solução titulada no Ponto de Equivalência do sistema redox.

Um exemplo desta situação é a titulação de uma amostra de ácido oxálico em solução aquosa, com solução de permanganato de potássio, em meio ácido. Atinge-se o Ponto Final desta titulação quando a cor da solução titulada mudar de incolor para violeta claro (ligeiro excesso de íons MnO_4^-).

Em muitos outros casos, a indicação do Ponto Final de uma titulação redox é obtida com a ajuda de indicadores apropriados, que dividem-se em dois tipos:

Indicadores específicos

São substâncias que reagem de um modo específico com um dos participantes (reagentes ou produtos) da titulação, para produzir uma mudança de cor.

Este é o caso do amido, usado em titulações redox envolvendo o par I_2/I_3^-. O amido forma um complexo azul escuro com os íons I_3^- e serve como indicador do Ponto Final de titulações onde o iodo é produzido ou consumido.

Outro exemplo é o KSCN, empregado como indicador na titulação de Fe (III) com solução de Ti (III). Considera-se que o Ponto Final desta titulação foi atingido quando do desaparecimento da coloração devido ao complexo $FeSCN^{2+}$.

Indicadores verdadeiros

Existem indicadores redox que são sistemas de oxidação-redução reais, os quais possuem um comportamento que depende somente da mudança do Potencial do sistema e não da mudança da concentração dos reagentes. Sua aplicação é mais ampla que a dos indicadores específicos.

Para tais indicadores pode-se, de um modo geral, supor uma semi-reação do tipo

$$\underset{\text{cor 1}}{IOx} + sH^+ + ne^- \rightleftarrows \underset{\text{cor 2}}{IRed}$$

pois somente para alguns indicadores de oxidação-redução verdadeiros não se observa o envolvimento de íons H^+ em sua semi-reação. Para esta semi-reação reversível é válida a expressão:

$$E_I = E_I^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[IRed]}{[IOx]\,[H^+]^s} \qquad (T = 25\,^{\circ}C)$$

Considerando-se (de modo análogo ao caso dos indicadores ácido-base), que para $[IRed] / [IOx] \geqslant 10$ a cor da espécie na forma reduzida (cor 2) é predominante, e que para $[IRed] / [IOx] \geqslant 1/10$ a predominância é da cor da espécie na forma oxidada (cor 1), pode-se escrever que:

a) Para $\frac{[IRed]}{[IOx]} = 10$

$$E_I = E_I^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{10}{[H^+]^s}$$

$$E_I = E_I^0 - \frac{0,059}{n} - \frac{0,059\ s}{n} \log \frac{1}{[H^+]}$$

b) Para $\frac{[IRed]}{[IOx]} = \frac{1}{10}$

$$E_I = E_I^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{10\,[H^+]^s}$$

$$E_I = E_I^0 + \frac{0,059}{n} - \frac{0,059\ s}{n} \log \frac{1}{[H^+]}$$

Sob uma mesma forma

$$E_I = E_I^0 \pm \frac{0,059}{n} - \frac{0,059\ s}{n} \log \frac{1}{[H^+]}$$

Como a concentração do indicador é pequena, supõe-se, para maior simplicidade, que a sua semi-reação não altera o pH do meio. Sendo constante o pH, pode-se escrever que:

$$E_I = E_I^0 - \frac{0,059\ s}{n} \log \frac{1}{[H^+]} \pm \frac{0,059}{n}$$

$$E_I = E_I^{0'} \pm \frac{0,059}{n}$$

onde $E_I^{0'} = f([H^+]) = E_I^0 - \frac{0,059\ s}{n} \log \frac{1}{[H^+]}$.

$$\text{Se } s = n,\ E_I^{0'} = E_I^0 - 0{,}059 \log \frac{1}{[H^+]}.$$

Se a titulação é feita em pH zero então $E_I^{0'} = E_I^0$ e o potencial real do sistema indicador toma uma forma matemática idêntica àquela onde os íons H^+ não participam da semi-reação de redução do indicador, isto é:

$$IOx + ne^- \rightleftarrows IRed$$

$$E_I = E_I^0 - \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[IRed]}{[IOx]}$$

onde, considerando-se as condições para a viragem do indicador, [IRed] / [IOx] = 10 e [IRed] / [IOx] = 1/10, tem-se:

$$E_I = E_I^0 \pm \frac{0{,}059}{n}$$

onde E_I^0 é o Potencial Padrão de Redução da semi-reação do indicador.

Tanto $E_I^{0'}$ como E_I^0 são chamados de Potencial de Transição do indicador (em Volts). Se o Ponto de Equivalência da titulação é próximo do Potencial de Transição do indicador (E_I^0 ou $E_I^{0'}$, dependendo do envolvimento ou não de íons H^+ na semi-reação do indicador), então a mudança de cor ocorrerá num intervalo de $0{,}118/n$ Volts, centrado no valor do Potencial de Transição (E_I^0 ou $E_I^{0'}$), sendo este o critério de escolha de um indicador redox. A Tab. 5.1 mostra as características de alguns indicadores redox selecionados.

Comentários

(1) Como a concentração molar de 1 mol/litro não corresponde precisamente a uma atividade de 1 mol/litro, e como o Potencial Padrão, E^0, é definido em termos de atividade padrão para todas as espécies envolvidas, tem-se que os valores medidos e calculados de E^0 diferem entre si. Para que isto não ocorra, todas as concentrações molares (ou pressões de gases, se for o caso) que aparecem na equação de Nernst devem ser transformadas em atividades, o que é muito trabalhoso e nem sempre possível.

Além deste fator, o Potencial Padrão de uma semi-reação depende também das condições da solução, pois além dos efeitos de força iônica, algumas substâncias presentes no meio reagente podem complexar espécies químicas envolvidas no processo redox. Se a(s) forma(s) química(s) do(s) complexo(s) fosse(m) conhecida(s), seria possível escrever uma outra semi-reação e determinar o valor do seu Potencial Padrão, mas, geralmente, este não é o caso.

Tabela 5.1 – Alguns indicadores redox

Indicador	Cor		Potencial de Transição (Volts), pH = 0
	forma oxidada	forma reduzida	
Nitroferroína(*)	azul pálido	vermelho	+1,25
Ácido 2,3 - difenilaminodicarboxílico	azul violeta	incolor	+1,12 (7-10 *M* H_2SO_4)
Ferroína(**)	azul pálido	vermelho	+1,11
Ácido aminosulfônico	púrpura	incolor	+0,85
Difenilamina	violeta	incolor	+0,76
Difenilbenzidina	violeta	incolor	+0,76
Azul de metileno	azul	incolor	+0,53

(*) Complexo de Fe (II) com 5-nitro-1,10-fenantrolina.
(**) Complexo de Fe (II) com 1,10-fenantrolina

Para contornar tais situações define-se o chamado Potencial Formal de Eletrodo, E^f, que é o Potencial Padrão de uma semi-reação determinando experimentalmente. Acompanhando o valor de E^f deve-se assinalar as condições nas quais ele foi medido.

Exemplos:

O par Ce^{4+}/Ce^{3+} (vide apêndice XIII) apresenta apenas valores de E^f

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+},$$

em solução perclórica: $E^f = 1{,}70\ V$ ($HClO_4$ 1 *M*),
em solução nítrica: $E^f = 1{,}61\ V$ (HNO_3 1 *M*),
em solução sulfúrica: $E^f = 1{,}44\ V$ (H_2SO_4 1 *M*),
em solução clorídrica: $E^f = 1{,}28\ V$ (HCl 1 *M*).

O par Fe^{3+}/Fe^{2+}, entretanto, apresenta um valor de E^0 e vários outros referentes a E^f (não indicados no apêndice XIII), a saber:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+},$$

$E^0 = 0{,}771\ V$,
$E^f = 0{,}732\ V$ ($HClO_4$ 1 *M*),
$E^f = 0{,}700\ V$ (HCl 1 *M*),
$E^f = 0{,}68\ V$ (H_2SO_4 1 *M*),
$E^f = 0{,}61\ V$ (H_2SO_4 1 *M*/H_3PO_4 0,5 *M*).

Em solução perclórica o efeito principal está relacionado com a diferença existente entre atividade e concentração molar, pois o íon ClO_4^- não é um bom agente complexante. Entretanto, os íons Cl^-, HSO_4^- e HPO_4^{2-}, além destes efeitos, formam complexos mais fortes com o Fe^{3+} que com Fe^{2+} alterando a razão Fe^{3+}/Fe^{2+}, que por sua vez influi no valor de E^0.

CAPÍTULO VI

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS

Muitos íons metálicos formam complexos estáveis, solúveis em água, com um grande número de aminas terciárias contendo grupos carboxílicos. A formação destes complexos serve como base para a titulação complexométrica de uma variedade de íons metálicos.

Apesar de existir um grande número de compostos usados na complexometria, a discussão teórica que se segue será limitada a complexos formados com o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), um dos mais comuns.

1. VARIAÇÃO DAS ESPÉCIES DE EDTA EM FUNÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO AQUOSA

O EDTA é um ácido fraco para o qual $pK_1 = 2{,}00$; $pK_2 = 2{,}66$; $pK_3 = 6{,}16$ e $pK_4 = 10{,}26$. Estes valores mostram claramente que os dois primeiros prótons são mais facilmente ionizáveis do que os outros dois restantes.

Nesta discussão o EDTA será representado pelo símbolo H_4Y, onde o "H_4" refere-se aos quatro hidrogênios ionizáveis dos quatro grupos carboxílicos.

Os quatro valores de pK dados acima, correspondem às dissociações:

$$H_4Y \rightleftarrows H^+ + H_3Y^- \qquad K_1 = 1{,}0 \times 10^{-2} = \frac{[H^+]\,[H_3Y^-]}{[H_4Y]}, \tag{6.1}$$

$$H_3Y^- \rightleftarrows H^+ + H_2Y^{2-} \qquad K_2 = 2{,}2 \times 10^{-3} = \frac{[H^+]\,[H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]}, \tag{6.2}$$

$$H_2Y^{2-} \rightleftarrows H^+ + HY^{3-} \qquad K_3 = 6{,}9 \times 10^{-7} = \frac{[H^+]\,[HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]}, \tag{6.3}$$

$$HY^{3-} \rightleftarrows H^+ + Y^{4-} \qquad K_4 = 5{,}5 \times 10^{-11} = \frac{[H^+]\,[Y^{4-}]}{[HY^{3-}]}. \tag{6.4}$$

Em solução aquosa o EDTA dissocia-se produzindo quatro espécies aniônicas; a fração de cada espécie de EDTA em função do pH é mostrada na Fig. 6.1.

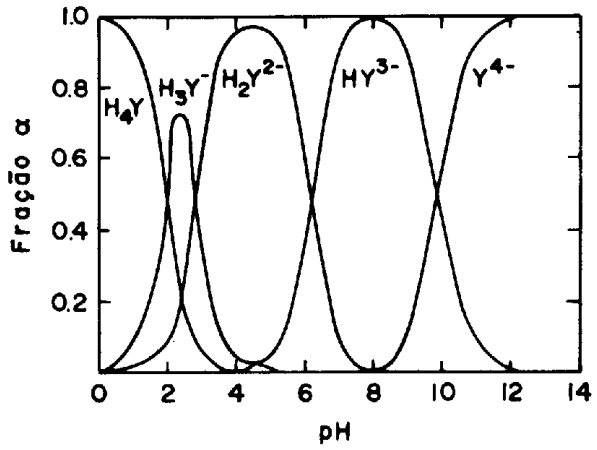


Figura 6.1 – Composição de uma solução de EDTA em função do pH

Através desta Fig. 6.1 observa-se que somente para valores de pH acima de 10 é que a maior parte do EDTA em solução existe na forma da espécie Y^{4-}. Para valores de pH abaixo de 10, predominam as outras espécies protonadas HY^{3-}, H_2Y^{2-} e H_4Y. Nestes casos pode-se considerar que o íon H^+ compete com o íon metálico pelo EDTA. Então, a tendência para formar o quelato metálico num determinado valor de pH não é discernível diretamente a partir do valor da constante de formação absoluta (K_{abs}) do quelato em questão.

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftarrows MY^{-(4-n)} \qquad K_{abs} = \frac{[MY^{-(4-n)}]}{[M^{n+}]\,[Y^{4-}]}\ , \qquad (6.5)$$

onde K_{abs} = constante de formação absoluta ou constante de estabilidade absoluta.

Pode-se ver na Fig. 6.1 que, em pH 4 a espécie predominante em solução é H_2Y^{2-} e sua reação com um metal, por exemplo com o zinco, pode ser descrita pela seguinte equação:

$$Zn^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftarrows ZnY^{2-} + 2H^+.$$

É evidente que à medida que o pH diminui, este equilíbrio se desloca no sentido de impedir a formação do quelato ZnY^{2-}, e é óbvio que deverá existir um valor de pH abaixo do qual a titulação do zinco com EDTA não poderá ser realizada. O valor deste pH pode ser calculado e o cálculo envolve o valor da constante de estabilidade absoluta (K_{abs}), bem como os valores apropriados das constantes de dissociação do EDTA.

A expressão que dá a fração de EDTA na forma de Y^{4-} pode ser obtida através da equação que relaciona a concentração total das espécies de EDTA não complexadas, C_a, no equilíbrio:

$$C_a = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]. \quad (6.6)$$

Substituindo-se nesta equação as concentrações das várias espécies em termos das suas constantes de dissociação tem-se:

$$\frac{[Y^{4-}]}{C_a} = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4}. \quad (6.7)$$

$$\frac{[Y^{4-}]}{C_a} = \alpha_4 \quad \text{ou} \quad [Y^{4-}] = \alpha_4 C_a, \quad (6.8)$$

onde α_4 é a fração de EDTA na forma Y^{4-}.

O valor de α_4 pode ser calculado em qualquer pH para qualquer ligante cujas constantes de dissociação sejam conhecidas. Para efeito de cálculo é possível efetuar algumas simplificações; por exemplo, quando se titula uma solução em pH muito alto é claro que o termo $[H^+]^4$ será desprezível.

Como os valores de α se estendem sobre um intervalo muito amplo de magnitude, na prática pode-se fazer um gráfico de $-\log \alpha_4$ vs. pH. Tal gráfico para o EDTA é mostrado na Fig. 6.2 e foi traçado a partir dos dados da Tab. 6.1.

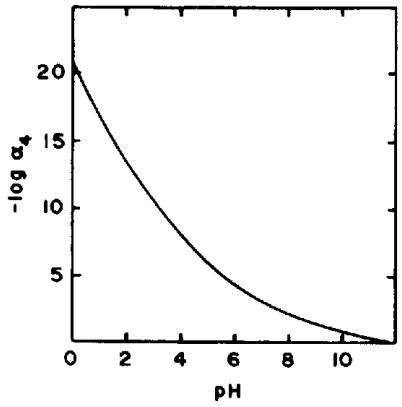


Figura 6.2 – Variação de $-\log\alpha_4$ com o pH, para o EDTA.

Substituindo-se o valor de $\alpha_4 C_a$ na expressão da constante de estabilidade absoluta, dada por (6.5), tem-se:

$$K_{abs} = \frac{[MY^{-(4-n)}]}{[M^{n+}]\alpha_4 C_a},$$

ou
$$K_{abs}\alpha_4 = \frac{[MY^{-(4-n)}]}{[M^{n+}]C_a} = K', \qquad (6.9)$$

Tabela 6.1 – Valores de α_4 para o EDTA

pH	α_4	$-\log \alpha_4$
2,0	$3,7 \times 10^{-14}$	13,44
2,5	$1,4 \times 10^{-12}$	11,86
3,0	$2,5 \times 10^{-11}$	10,60
4,0	$3,3 \times 10^{-9}$	8,48
5,0	$3,5 \times 10^{-7}$	6,45
6,0	$2,2 \times 10^{-5}$	4,66
7,0	$4,8 \times 10^{-4}$	3,33
8,0	$5,1 \times 10^{-3}$	2,29
9,0	$5,1 \times 10^{-2}$	1,29
10,0	0,35	0,46
11,0	0,85	0,07
12,0	0,98	0,00

onde K' é chamada de constante de estabilidade condicional. Ao contrário da K_{abs}, K' varia com o pH, pois está na dependência de α_4 que varia com pH. A vantagem de se trabalhar com K' em vez de K_{abs}, está no fato de que K' mostra a tendência real para ocorrer a formação do quelato metálico num determinado valor de pH. Os valores de K' são facilmente obtidos a partir dos valores de K_{abs} e de α_4.

Note-se que à medida que o pH diminui o α_4 também diminui, e conseqüentemente o valor de K' diminui. Como α_4 é a fração de EDTA na forma de Y^{4-}, em pH acima de 12, onde o EDTA está completamente dissociado, o valor de α_4 aproxima-se da unidade ($-\log \alpha_4$ tende a zero), e daí K' se aproxima de K_{abs}.

2. CURVAS DE TITULAÇÃO

Para efeito de ilustração considere-se a titulação de íons cálcio com EDTA

$$Ca^{2+} + Y^{4-} \rightleftarrows CaY^{2-}.$$

Antes do ponto de equivalência, a concentração de íons Ca^{2+} livres é quase igual a quantidade de cálcio que não reagiu com o ligante, pois a dissociação do quelato é pequena. No ponto de equivalência e além dele, pCa é determinado a partir da dissociação do quelato num determinado pH, usando-se os valores da constante de estabilidade absoluta e da constante de estabilidade condicional.

Tabela 6.2 – Constante de Formação para Complexos de EDTA

Cátion	K_{MY}	$\log K_{MY}$	Cátion	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag^{+}	2×10^{7}	7,3	Cu^{2+}	$6,3 \times 10^{18}$	18,80
Mg^{2+}	$4,9 \times 10^{8}$	8,69	Zn^{2+}	$3,2 \times 10^{6}$	16,50
Ca^{2+}	$5,0 \times 10^{10}$	10,70	Cd^{2+}	$2,9 \times 10^{16}$	16,46
Sr^{2+}	$4,3 \times 10^{8}$	8,63	Hg^{2+}	$6,3 \times 10^{21}$	21,80
Ba^{2+}	$5,8 \times 10^{7}$	7,76	Pb^{2+}	$1,1 \times 10^{18}$	18,04
Mn^{2+}	$6,2 \times 10^{13}$	13,79	Al^{3+}	$1,3 \times 10^{16}$	16,13
Fe^{2+}	$2,1 \times 10^{14}$	14,33	Fe^{3+}	1×10^{25}	25,1
Co^{2+}	$2,0 \times 10^{16}$	16,31	V^{3+}	8×10^{25}	25,9
Ni^{2+}	$4,2 \times 10^{18}$	18,62	Th^{4+}	2×10^{23}	23,2

Extraído de: G. Schwarzenbach, Complexometric Titrations, N.Y., Interscience Publishers, Inc., 1957, p.8; (T = 20°C e força iônica 0.1)

Como exemplo, considere-se a titulação de 50,0 ml de uma solução de Ca^{2+} 0,0100 M com EDTA 0,0100 M. A solução de Ca^{2+} é inicialmente tamponada em pH 10. Pede-se calcular os valores de pCa nos vários estágios da titulação e traçar a curva de titulação teórica.

a) Cálculo da constante de estabilidade condicional

A constante de estabilidade condicional para o complexo Ca-EDTA em pH 10 pode ser calculada a partir da constante de estabilidade absoluta do complexo (Tab. 6.2) e do valor α_4 para o EDTA em pH 10 (Tab. 6.1).

$$K'_{CaY} = K_{abs_{CaY}} \alpha_4 = 5,0 \times 10^{10} \times 0,35$$

$$\therefore K'_{CaY} = 1,8 \times 10^{10}.$$

b) No início da titulação

$$[Ca^{2+}] = 0{,}0100\,M$$

$$\therefore\ pCa = -\log [Ca^{2+}] = 2{,}00.$$

c) Após a adição de 20,0 ml do titulante

Como neste ponto da titulação existe ainda um excesso considerável de íons Ca^{2+} e sendo o valor da constante de equilíbrio da ordem de 10^{10}, pode-se considerar que a concentração de Ca^{2+}, devido a dissociação do complexo CaY^{2-}, é desprezível em relação a concentração de Ca^{2+} não complexado, ou seja,

$$[Ca^{2+}] = \frac{(0{,}50 - 0{,}20)\ \text{mmoles}}{70\ \text{ml}} = 4{,}3 \times 10^{-3}M$$

$$pCa = 2{,}37.$$

Por meio de cálculos análogos, pode-se obter os valores de pCa para qualquer ponto da curva antes do ponto de equivalência.

d) No ponto de equivalência da titulação

Aqui a solução será $5{,}00 \times 10^{-3}M$ em CaY^{2-} e qualquer íon Ca^{2+} livre surgirá da dissociação do complexo. É evidente que a concentração de íons Ca^{2+} é idêntica a soma das concentrações das espécies de EDTA não complexadas. Logo,

$$[Ca^{2+}] = C_a$$

$$[CaY^{2-}] = \frac{0{,}500\ \text{mmoles}}{100{,}0\ \text{ml}} = 5{,}00 \times 10^{-3}M$$

$$K' = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]C_a} = \frac{5{,}00 \times 10^{-3}}{[Ca^{2+}]^2} = 1{,}8 \times 10^{10}$$

$$[Ca^{2+}] = 5{,}2 \times 10^{-7}$$

$$pCa = 6{,}28.$$

e) Após a adição de 60,0 ml do titulante

Tem-se agora um excesso de EDTA igual a 0,100 mmoles (despreza-se Y^{-4} proveniente da dissociação do CaY^{-2}).

$$C_a = \frac{0{,}100\ \text{mmoles}}{110\ \text{ml}} = 9{,}09 \times 10^{-4}M$$

$$[CaY^{2-}] = \frac{0{,}500\ \text{mmoles}}{110\ \text{ml}} = 4{,}55 \times 10^{-3}M$$

$$K'_{CaY^{2-}} = \frac{4{,}55 \times 10^{-3}}{[Ca^{2+}] \times 9{,}09 \times 10^{-4}} = 1{,}8 \times 10^{10}$$

$$\therefore \; [Ca^{2+}] = 2{,}8 \times 10^{-10}$$

$$\therefore \; pCa = 9{,}55.$$

A Fig. 6.3 mostra as curvas de titulação de 50,0 ml de uma solução de Ca^{2+} 0,0100 *M* com EDTA 0,0100 *M* em pH 8, 10 e 12. Os dados utilizados na construção da curva em pH 10 encontram-se na Tab. 6.3.

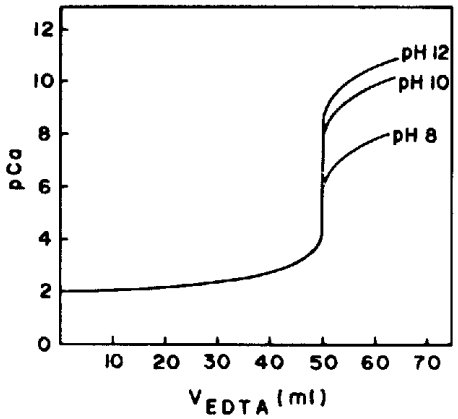


Figura 6.3 – Titulação de 50,0 ml de Ca^{2+} 0,0100 *M* com EDTA 0,0100 *M*

Tabela 6.3 – Titulação de 50,0 ml de Ca^{2+} 0,0100 *M* com EDTA 0,0100 *M* em pH 10

ml EDTA	$[Ca^{2+}]$	pCa
0	0,0100	2,00
5,0	0,0081	2,09
10,0	0,0067	2,17
20,0	0,0043	2,37
25,0	0,0033	2,48
30,0	0,0025	2,60
40,0	0,0011	2,96
49,0	$1{,}0 \times 10^{-4}$	4,00
50,0	$5{,}2 \times 10^{-7}$	6,28
51,0	$2{,}7 \times 10^{-9}$	8,56
55,0	$5{,}5 \times 10^{-10}$	9,25
60,0	$2{,}8 \times 10^{-10}$	9,55

Deve-se notar que a inflexão maior é obtida em valores de pH mais alto, pois a constante de estabilidade condicional é maior em soluções de baixa concentração de íons H^+.

A Fig. 6.4 mostra os valores de pH mínimos, nos quais se obtém boa detecção de ponto final na titulação de vários íons metálicos, na ausência de outros agentes complexantes.

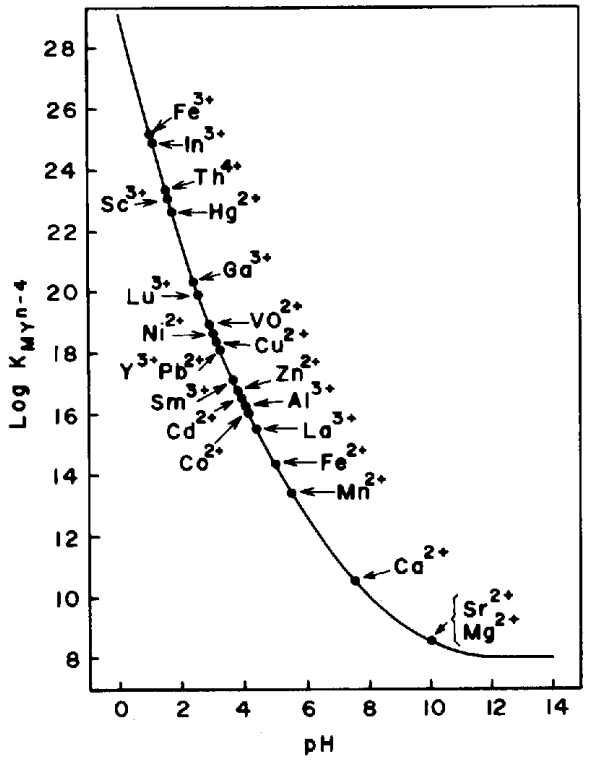


Figura 6.4 – Valor de pH mínimo necessário para a titulação de vários íons metálicos com EDTA (extraído de C.N. Reilly e R.W. Schmid – Anal. Chem., *30* (1958) 947).

3. EFEITO DE TAMPÕES E AGENTES MASCARANTES

Além do titulante (EDTA), certas substâncias presentes em solução podem formar complexos com os íons metálicos e, como conseqüência, competir com a reação básica da titulação. Estes complexantes são algumas vezes adicionados propositalmente para eliminar interferências e, neste caso, são chamados de agentes mascarantes.

Por exemplo, o níquel forma um complexo de alta estabilidade com íons cianeto, enquanto que o chumbo não forma. Na prática, o chumbo pode ser titulado com EDTA em presença de cianeto, sem sofrer interferência do

níquel, ainda que as constantes de estabilidade dos íons considerados, com EDTA, sejam muito próximas:

$$NiY^{2-} \qquad \log K_{abs} = 18{,}62$$
$$PbY^{2-} \qquad \log K_{abs} = 18{,}04.$$

Durante a titulação de certos íons metálicos com EDTA, pode ser necessário adicionar, além de agentes mascarantes e do tampão, um complexante auxiliar para impedir a precipitação do metal na forma de seu hidróxido.

Geralmente este complexante auxiliar é um dos componentes do próprio tampão colocado em excesso. Por exemplo, na titulação de íons Zn^{2+} com EDTA, a solução é fortemente tamponada com hidróxido de amônio e cloreto de amônio que, além de tamponar o meio, evita a precipitação do $Zn(OH)_2$ através da formação de complexos amin-zinco.

Os íons Zn^{2+} formam quatro complexos com a amônia:

$$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)^{2+} \qquad K_1 = 1{,}8 \times 10^2, \quad (6.10)$$
$$Zn(NH_3)^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_2^{2+} \qquad K_2 = 2{,}2 \times 10^2, \quad (6.11)$$
$$Zn(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_3^{2+} \qquad K_3 = 2{,}5 \times 10^2, \quad (6.12)$$
$$Zn(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_4^{2+} \qquad K_4 = 1{,}1 \times 10^2, \quad (6.13)$$

Chamando de C_{Zn} a concentração analítica de todas as espécies contendo o íon zinco, tem-se

$$C_{Zn} = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}], \quad (6.14)$$

substituindo-se em termos das constantes de equilíbrio:

$$C_{Zn} = [Zn^{2+}]\{1 + K_1[NH_3] + K_1K_2[NH_3]^2 + K_1K_2K_3[NH_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[NH_3]^4\} \quad (6.15)$$

chamando-se de β_4 a fração de íons Zn^{2+} não complexados,

$$\beta_4 = \frac{[Zn^{2+}]}{C_{Zn}}$$

$$\therefore \; [Zn^{2+}] = \beta_4 C_{Zn}, \quad (6.16)$$

onde β_4 está representando o inverso do termo entre chaves na Eq. (6.15) e pode ser calculado a partir dos valores das constantes de equilíbrio, K_1, K_2, K_3, K_4 e da concentração de NH_3.

Da reação dos íons Zn^{2+} com EDTA na presença de amônia, tem-se:

$$Zn^{2+} + Y^{4-} \rightleftarrows ZnY^{2-}$$

$$K_{abs} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][Y^{4-}]}$$

substituindo-se o valor de $[Zn^{2+}]$ da Eq. (6.16) e o valor de $[Y^{4-}]$ da Eq. (6.8), tem-se

$$K_{abs} = \frac{[ZnY^{2-}]}{\beta_4 C_{Zn} \alpha_4 C_a} , \tag{6.17}$$

$$\therefore K_{abs}\alpha_4\beta_4 = K' = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_{Zn}C_a} . \tag{6.18}$$

A título de ilustração, seja considerado como exemplo o cálculo da constante de estabilidade condicional (K'), na titulação de zinco com EDTA numa solução contendo amônia e tamponada em pH 9.

Para tal deve-se usar os valores de K_1, K_2, K_3 e K_4 para a reação de Zn^{2+} com amônia, e ainda, o valor da constante de estabilidade absoluta (K_{abs}) para a reação de Zn^{2+} com EDTA (da Tab. 6.2; $3{,}2 \times 10^{16}$) e o valor do α_4 para pH 9 (da Tab. 6.1; $5{,}1 \times 10^{-2}$). Deve-se supor também que a concentração da amônia livre no tampão é de 0,100 *M*.

$$\beta_4 = \frac{1}{1 + 18{,}0 + 396 + 9\,900 + 109 \times 10^3}$$

$$\therefore \beta_4 = 8{,}3 \times 10^{-6}$$

Mas da Eq. (6.18)

$$K'_{ZnY^{2-}} = K_{abs}\alpha_4\beta_4$$

$$K'_{ZnY^{2-}} = (3{,}2 \times 10^{16}) \times (5{,}1 \times 10^{-2}) \times (8{,}3 \times 10^{-6})$$

$$\therefore K'_{ZnY^{2-}} = 1{,}35 \times 10^{10}.$$

A partir deste valor de $K'_{ZnY^{2-}}$ pode-se construir a curva de titulação teórica de 50,0 ml de uma solução de íons Zn^{2+} 0,0010 *M* com EDTA 0,0010 *M* em pH 9.

A Fig. 6.5 mostra duas curvas, obtidas para concentrações diferentes de amônia em solução.

Pode-se ver que o salto na inflexão da curva no ponto de equivalência é menor na presença da maior concentração de amônia. Isto mostra que durante a titulação deve-se evitar uma quantidade muito grande do tampão, o que levaria a uma maior dificuldade na determinação do ponto final.

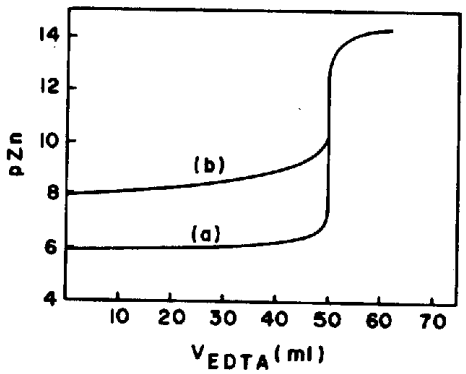


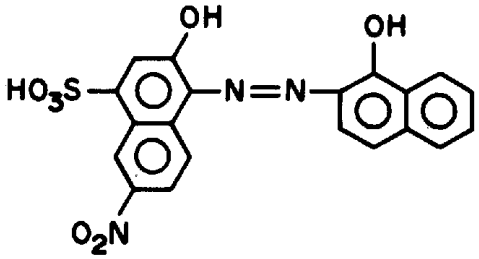
Figura 6.5 – Curvas de titulação de 50,0 ml de Zn^{2+} 0,0010 *M* com EDTA 0,0010 *M* em pH 9.
a) 0,010 M em NH_3 b) 0,100 M em NH_3

4. INDICADORES METALOCRÔMICOS

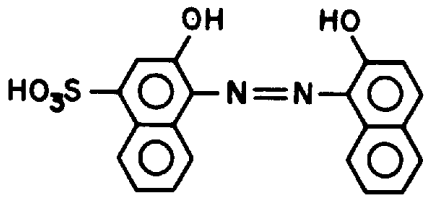
Basicamente, os indicadores metalocrômicos são compostos orgânicos coloridos que formam quelatos com os íons metálicos. O quelato tem uma cor diferente daquela do indicador livre. Para se conseguir uma boa detecção do ponto final da titulação, deve-se evitar a adição de grandes quantidades do indicador. No processo, o indicador libera o íon metálico, que será complexado pelo EDTA num valor de p*M* mais próximo possível do ponto de equivalência.

O comportamento de tais indicadores é um tanto complicado pelo fato de que a sua cor depende do pH da solução. Eles podem reagir com íons H^+, assim como o fazem com um cátion, apresentando um comportamento análogo a um indicador ácido-base.

O Negro de Eriocromo *T* e o Calcon são dois indicadores metalocrômicos típicos usados em laboratório. Suas estruturas são as seguintes:



Ério *T*
(Negro de Eriocromo *T*)



Calcon
(Azul de Eriocromo *R*)

Na formação do quelato metálico, o Ério *T* liga-se ao metal pelos dois átomos de oxigênio dos grupos fenólicos que perdem os hidrogênios e pelo grupo azo.

A molécula do Ério *T* é geralmente representada também de modo abreviado como um ácido triprótico, H_3In. Os três prótons envolvidos são: um hidrogênio do grupo sulfônico (HO_3S^-) e os hidrogênios dos dois grupos fenólicos. A função do grupo sulfônico é de aumentar a solubilidade do composto em água. Este grupo é fortemente ácido e encontra-se dissociado em meio aquoso, independentemente do pH. A estrutura proposta para esta forma química do indicador é a do íon H_2In^-, que apresenta uma coloração vermelha em solução. O valor do pK_a para a dissociação do H_2In^- formando HIn^{2-} é de 6,3. Esta espécie HIn^{2-} é azul. O valor do pK_a para a ionização do HIn^{2-} formando In^{3-} é de 11,6. A espécie In^{3-} é de cor laranja-amarelada.

O Ério *T* forma com os íons metálicos, complexos estáveis de estequiometria 1 :1, de cor vermelho-vinho.

Geralmente as titulações com EDTA, tendo o Ério *T* como indicador, são realizadas num intervalo de pH de 8 a 10, no qual predomina a forma azul do indicador, HIn^{2-}.

A reação que resulta na mudança de cor pode ser escrita como:

$$H_2In^- \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} HIn^{2-} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} In^{3-} \qquad (6.19)$$

vermelho ← pH6-7 → azul ← pH11-12 → laranja.

O processo básico que ocorre durante uma titulação com EDTA, empregando o Ério *T* como indicador, pode ser descrito pelos seguintes eventos: uma pequena quantidade do indicador é adicionado à solução do íon metálico, de tal modo que apenas uma pequena parte do metal se combina com o indicador produzindo o complexo que dará a cor vermelho-vinho à solução. À medida que a solução de EDTA é adicionada, este agente complexante se combina com os íons metálicos livres em solução. Quando todo íon metálico livre estiver complexado, uma gota a mais da solução de EDTA deslocará o metal que se encontra complexado com indicador, provocando o aparecimento da coloração azul do indicador livre, que assinala o ponto final da titulação.

Para que este processo ocorra na prática, é necessário que a estabilidade do complexo metal-indicador seja menor do que a estabilidade do complexo metal-EDTA. Se isto não acontecer, o EDTA não conseguirá deslocar o metal do complexo com o indicador.

É claro que os íons metálicos que formam complexos mais estáveis com o indicador do que com o EDTA não podem ser titulados usando-se este como

indicador do ponto final da titulação. Neste caso diz-se que o indicador está "bloqueado".

Por exemplo, muitos íons metálicos, como cobre, níquel, cobalto e ferro bloqueiam o Ério *T* na titulação de íons magnésio com o EDTA. Este efeito de bloqueio pode ser evitado mediante a adição de cianeto de potássio que forma complexos mais estáveis com estes íons.

A Fig. 6.6 mostra as variações de cores no sistema constituído por íons Mg^{2+} e o Ério *T*.

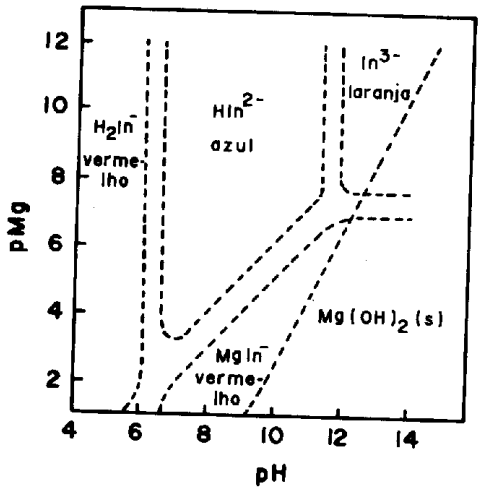


Figura 6.6 – Variação da cor do Ério *T* em função do pH e do pMg (Complexometric Titrations – G. Schwarzenbach e H. Flaschka, Mathuen & Co. Ltd., p. 80, 1969)

O complexo metálico é formado pelas espécies In^{3-}, cuja concentração depende do pH. Na Fig. 6.6 pode-se ver que a curva de estabilidade da espécie $MgIn^-$ apresenta uma inclinação que depende da espécie representada na região adjacente, isto é, para In^{3-} a inclinação é zero, para HIn^{2-} a inclinação é 1 e para H_2In^- a inclinação é 2. As regiões entre as linhas pontilhadas representam regiões de transição entre as espécies. A região de estabilidade do $Mg(OH)_2$ mostra uma tendência para este composto formar soluções supersaturadas, de tal modo que o $Mg(OH)_2$ pode não precipitar tão logo o valor do produto de solubilidade se iguale ao produto iônico $[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$.

A Fig. 6.6 mostra também que em pH abaixo de 7 não existe mudança de cor na transição da forma não complexada H_2In^- para o complexo metálico $MgIn^-$. Em pH muito acima de 11 a diferença de cor entre a forma não complexada In^{3-}, de cor laranja, e a do $MgIn^-$, vermelho-vinho, não pode ser distinguida com facilidade. No entanto, a mudança de cor de vermelho-vinho ($MgIn^-$) para azul (HIn^{2-}) no ponto final da titulação é mais pronunciada quanto maior for a quantidade do Ério *T* não complexado presente na forma

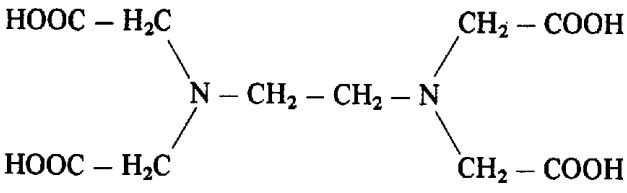
de HIn^{2-}. Deste modo uma faixa de pH de 8 a 10, na qual o indicador existe quase que totalmente na forma de HIn^{2-}, favorece enormemente a titulação.

5. ESCOLHA DO TITULANTE

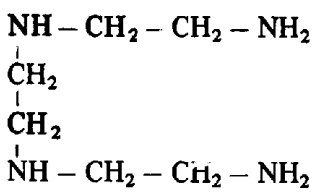
Para a titulação de um íon metálico com um complexante, a constante de formação do complexo deve ser grande, de tal modo que a reação que ocorre na titulação seja estequiométrica e quantitativa. No caso de ligantes monodentados que formam vários complexos com o íon metálico, freqüentemente a constante total (produto das constantes das etapas intermediárias) é alta, mas as constantes intermediárias propriamente ditas são baixas. Como resultado tem-se uma mudança gradual na concentração do íon metálico à medida que o ligante é adicionado.

No entanto, para que uma reação de titulação seja de importância analítica, deve existir uma mudança rápida na concentração do íon metálico no ponto de equivalência da titulação.

Poucos ligantes multidentados formam complexos 1 :1 bastante estáveis e em uma única etapa com os mais variados íons metálicos de tal modo a produzir uma mudança brusca nas suas concentrações, no ponto de equivalência. Dentre outros exemplos de ligantes multidentados úteis na titulação complexométrica de íons metálicos, incluem-se o EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) e compostos relacionados, tais como o NTA (ácido nitrilo-triacético), e poliaminas como a Trien (trietilenotetramina).



EDTA



Trien

A trien é um ligante quadridentado que se coordena a um metal através de cada um de seus átomos de nitrogênio. É útil para a titulação de íons metálicos como o Cu(II), Hg(II) e Ni(II) em solução alcalina. Em meio ácido a trien perde suas propriedades quelantes devido a protonação dos átomos de nitrogênio.

O ligante EDTA é sem dúvida o mais importante para as titulações complexométricas. Ele pode ser considerado um ligante hexadentado, ligando-se através de seus quatro grupos carboxílicos e dos dois átomos de nitrogênio. A

Fig. 6.7 mostra a estrutura proposta para o complexo Ca-EDTA, onde o ligante apresenta-se hexacoordenado. Muitos dos íons metálicos não usam todas estas posições coordenantes.

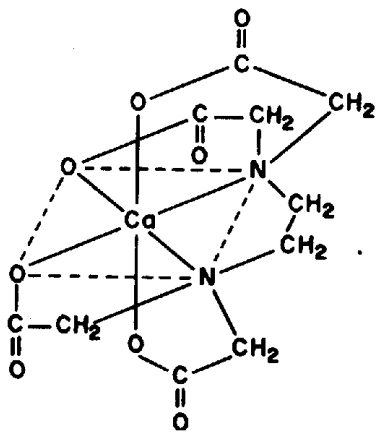


Figura 6.7 – Estrutura proposta para o complexo Ca-EDTA

O mais importante, entretanto, é que o EDTA sempre reage com íons metálicos na razão molar de 1:1, provavelmente devido ao grande volume do ligante que gera impedimento espacial. Todos os complexos formados são solúveis em água e a maioria deles são incolores ou levemente coloridos.

A forma ácida do EDTA é geralmente representada por H_4Y, onde estão indicados os quatro hidrogênios ionizáveis do ácido. Quando se adiciona uma base forte, tal como NaOH, à uma solução de EDTA, a neutralização ocorre nas seguintes etapas: H_3Y^-, H_2Y^{2-}, HY^{3-} e Y^{4-}.

O ácido livre, H_4Y e também o sal monossódico, NaH_3Y, não são suficientemente solúveis em água, porém o sal dissódico, Na_2H_2Y, é bastante solúvel e pode ser usado sem maiores problemas. Durante o processo de titulação são liberados íons H^+. Por exemplo:

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow MgY^{2-} + 2H^+$$

$$Fe^{3+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow FeY^- + 2H^+.$$

Devido a esta liberação de íons H^+, a solução deve ser inicialmente tamponada para se evitar uma variação muito grande no pH, durante a titulação.

6. MÉTODOS DE TITULAÇÃO ENVOLVENDO LIGANTES POLIDENTADOS

Na literatura moderna já existem procedimentos para a determinação de quase todos os metais com EDTA. Naturalmente, nem sempre é possível efetuar a titulação direta de determinados íons metálicos com EDTA usando um indicador visual, mas já se dispõe de numerosas técnicas alternativas que podem ser utilizadas nestes casos. Tais técnicas são mencionadas a seguir:

a) Determinação por titulação direta

Este é o procedimento que será usado na determinação do Mg(II) com EDTA, empregando o Negro de Eriocromo *T* (Ério *T*) como indicador. Tampona-se a solução contendo os íons metálicos a um pH adequado, adiciona-se agentes mascarantes (quando se fizer necessário), a seguir o indicador, e titula-se a solução com EDTA padrão até a mudança de cor, no ponto final.

b) Determinação por titulação indireta (titulação de retorno ou retrotitulação)

Metais como Cr(III), Fe(III), Al(III) e Ti(IV) reagem muito lentamente com EDTA, resultando em um tempo relativamente longo para a titulação direta de qualquer um destes íons. Sendo assim, foram desenvolvidos métodos indiretos para a dosagem destes metais, que consistem na adição de um excesso de EDTA e na retrotitulação deste excesso com uma solução padrão de zinco ou magnésio.

c) Determinação pela titulação dos íons hidrogênios liberados.

Como já foi visto, na reação de íons metálicos com EDTA ocorre a liberação de dois íons H^+, os quais, depois de liberados, podem ser titulados com uma solução padrão de NaOH para se determinar, indiretamente, a quantidade de cátions metálicos presentes na amostra.

d) Determinação por titulação de deslocamento

Neste caso, adiciona-se um excesso de uma solução do complexo de magnésio, Mg-EDTA, a uma solução de íons metálicos capazes de formar um complexo Metal-EDTA mais estável do que o Mg-EDTA. Os íons Mg^{2+} deslocados serão titulados com solução padrão de EDTA.

Considere-se como exemplo a adição de uma solução de Mg-EDTA a uma solução de íons ferro(III). Os íons Fe(III) substituem o Mg(II) no complexo:

$$Fe^{3+} + MgY^{2-} \rightleftarrows FeY^{-} + Mg^{2+}.$$

Em seguida o Mg(II) liberado é titulado com uma solução padrão de EDTA. Este método só é usado quando não se dispõe de um indicador adequado para o metal que se quer determinar.

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO VII

TÉCNICAS BÁSICAS DE LABORATÓRIO

A. PESAGEM E BALANÇA ANALÍTICA

1. HISTÓRIA DA PESAGEM

Ainda que, em relação a outros instrumentos mais sofisticados, a balança analítica não se constitua em um instrumento de primeiro plano num laboratório moderno, ela tem uma descendência que remonta de épocas além das quais pouco se conhece. Já os antigos egípcios, por volta de 3 000 anos atrás, usavam sistemas de balança no comércio e em seus rituais místicos. Por exemplo, a Fig. 7.1 mostra um ritual no qual os egípcios "pesavam" a alma dos mortos, no chamado "Templo da Justiça Perfeita".

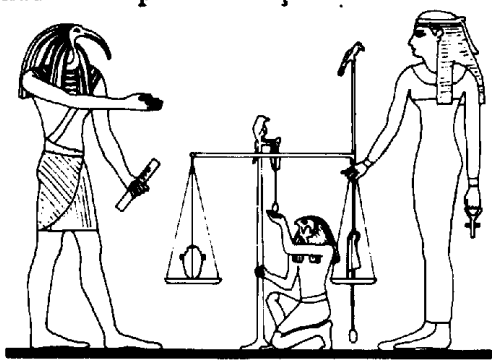


Figura 7.1 – Ritual de pesagem efetuado pelos antigos egípcios

Retrocedendo-se no tempo, vê-se que a história da balança é realmente a própria história de seus fulcros e de seus braços, já que as primeiras balanças consistiam de uma barra suspensa, pelo ponto médio, por uma corda. As massas a serem comparadas eram simplesmente penduradas por cordas fixadas nos extremos da barra transversal.

Estas balanças grosseiras foram usadas por muitos anos, porém a utilização deste instrumento numa forma adequada e digna de confiança para

trabalhos de precisão ocorreu somente no século dezoito, quando Antoine Lavoisier (1743-1794) reconheceu a necessidade da precisão nas pesagens para um melhor entendimento do comportamento da matéria.

Idealmente, os fulcros ou pontos de apoio de uma balança deveriam ser livres de qualquer atrito e os braços e seus acessórios deveriam ser infinitamente leves, o que não ocorre na prática.

Dentro dos importantes requisitos para qualquer instrumento de medida, deve-se incluir a sensibilidade e exatidão. No caso da balança analítica a exatidão depende da qualidade do conjunto de pesos disponíveis. Uma balança será de pouca utilidade se não apresentar boa sensibilidade e precisão.

Muitas tentativas foram feitas no sentido de se construir balanças de um prato, porém até algum tempo atrás as balanças de precisão se enquadravam quase que inteiramente dentro de uma variedade de balanças de dois pratos, em concordância com o fato de que o termo "balança", por si só, implica o uso de dois pratos.

As balanças de substituição modernas (balanças de um prato) tornaram-se populares somente a partir de 1946 quando Erhart Mettler introduziu o primeiro modelo comercial prático no mercado científico, que se expandia rapidamente, após o fim da 2ª Guerra Mundial.

Sem dúvida o custo destas balanças era muito mais alto do que as de dois pratos, mas as conveniências por elas apresentadas tornaram-nas tão populares que atualmente estas balanças de prato único substituem as de dois pratos, em quase todos os laboratórios químicos.

2. MASSA E PESO

Quase toda análise química envolve uma operação de pesagem, tanto para medir a quantidade de uma amostra, como para preparar soluções-padrão.

Em química analítica trabalha-se com pesos muito pequenos, da ordem de poucas gramas até algumas miligramas ou menos.

Na realidade trabalha-se com massas e não com pesos. O peso de um objeto é a força exercida sobre ele pela atração gravitacional. Esta força difere em distintos locais da Terra.

A massa, por outro lado, é a quantidade de matéria da qual o objeto é composto, e não varia.

A balança analítica nada mais é do que uma alavanca de primeira classe que compara massas.

Embora, na prática, o que se determina seja a massa, a razão delas é igual à razão dos pesos, quando se usa uma balança. Por isso é costume em-

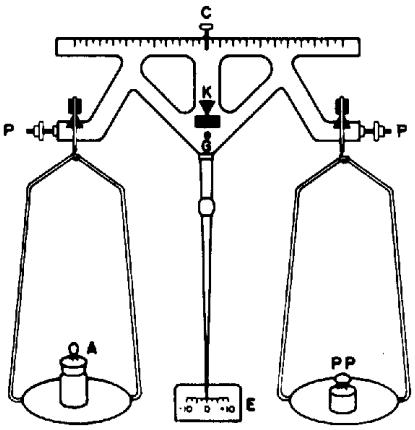
pregar o termo "peso" em vez de "massa" e falar da operação como sendo uma "pesagem".

As massas conhecidas com as quais compara-se o objeto a ser pesado são chamadas de pesos padrões.

3. TEORIA DA PESAGEM

Como já foi visto, existem dois tipos de balanças usadas na maioria dos laboratórios analíticos. A balança de dois pratos foi o tipo mais popular até pouco tempo, mas está sendo rapidamente substituída pela balança de prato único ou balança de substituição.

As Figs. 7.2 e 7.3 abaixo, mostram diagramas esquemáticos de uma balança de dois pratos e de prato único, respectivamente.



P... parafusos de ajuste
C... cavaleiro
K... ponto de apoio central
G... centro de gravidade
E... escala
A... amostra
PP... peso padrão

Figura 7.2 – Esquema de uma balança de dois pratos

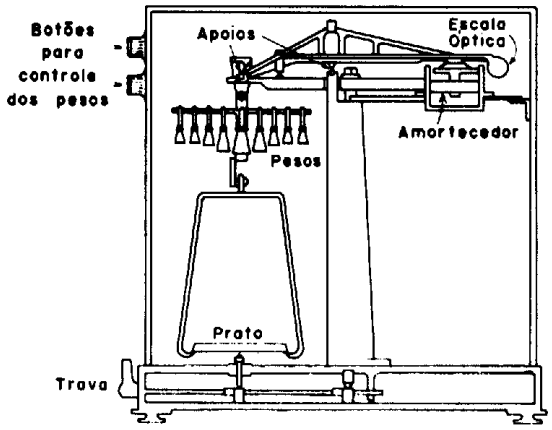


Figura 7.3 – Esquema de uma balança de prato único

Como já foi descrito, o princípio do uso de uma balança está baseado na teoria de uma alavanca de primeira classe, na qual o ponto de apoio se localiza na posição média da barra.

Esta teoria é melhor entendida quando se usa uma balança de dois pratos para explicá-la, mas o princípio é o mesmo para uma balança de prato único.

Em uma balança de dois pratos o objeto a ser pesado é colocado no prato do lado esquerdo, representado por M_x na Fig. 7.4, e os pesos padrões M_p, são colocados do lado direito.

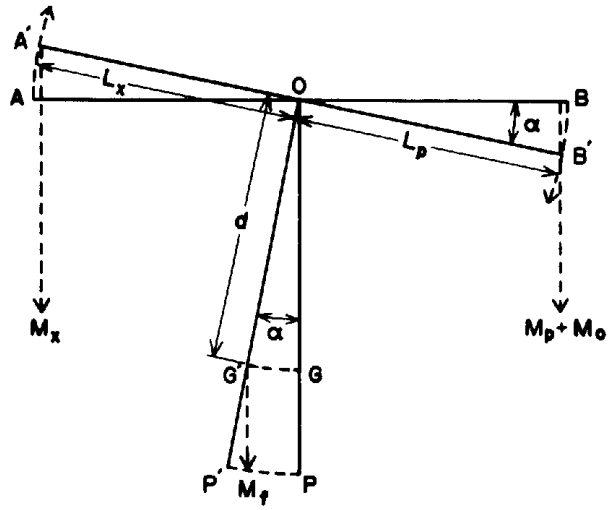


Figura 7.4 – Deslocamento de sistema oscilante de uma balança de dois pratos

As forças que atuam nos dois braços da balança são:

$$F_x = M_x g \quad \text{e} \quad F_p = M_p g, \tag{7.1}$$

onde g é a aceleração da gravidade.

Na Fig. 7.4, a posição de equilíbrio é representada por AOB. Nesta posição os momentos são iguais.

Usando a lei dos momentos pode-se escrever:

$$F_x L_x = F_p L_p \tag{7.2}$$

Substituindo-se a Eq. (7.1) em (7.2), tem-se

$$M_x g L_x = M_p g L_p \tag{7.3}$$

Mas $L_x = L_p$ e g é constante, logo

$$M_x = M_p.$$

Quando existir um excesso de massa em um dos pratos, por exemplo, M_0. na Fig. 7.4, a força adicional F_0L_p vai causar uma deflexão do braço no sentido horário com relação ao ponto de apoio O. Existe um torque restaurador devido a massa do fiel (ponteiro) M_f atuando no centro de gravidade G', que causa a parada e inverte seu movimento quando a força do torque excede a força que está causando a deflexão. O fiel estacionará finalmente na posição P' de tal modo que a adição da massa M_0 causa realmente num deslocamento do centro de gravidade através do arco GG'.

A partir da Fig. 7.4, pode-se demonstrar que:

$$tg\,\alpha = \frac{M_0 L_p}{M_B d} \cong \alpha$$

onde

M_0 = carga que causa a deflexão do braço,
L_p = comprimento do braço,
M_B = massa do braço,
d = distância do centro de gravidade do sistema (G') até o ponto de apoio (0).

isto é, se o ângulo α for muito pequeno, sua tangente aproxima-se do seu próprio valor, o qual por sua vez é proporcional à distância PP' percorrida pelo fiel sobre a escala graduada.

A sensibilidade da balança é uma medida da quantidade de massa necessária para ocasionar um deslocamento do centro de gravidade do sistema, que é dado pelo valor de α.

A balança de substituição ou de prato único é uma modificação da balança de braços iguais que usa um peso fixo num dos braços e pesos removíveis no outro, tendo o comprimento dos braços e o peso total do sistema de braços ajustados de tal modo que os momentos dos dois braços sejam iguais.

Para uma balança de prato único, a Eq. (7.2) assume a seguinte forma:

$$F_g d_g = F_{bp} d_{bp}$$

para o qual $F_{bp} = P_s g$ e $P_s = P_a + P_b + P_c$,

onde:

F_g ..... força gravitacional sobre o braço com o peso fixo.
d_g ..... comprimento do braço com o peso fixo.
F_{bp} ..... força gravitacional sobre o braço com o prato.
d_{bp} ..... comprimento do braço com o prato.
P_s ..... peso total do braço com o prato e P_c.

P_a ..... peso dos braços da balança.
P_b ..... peso do prato e sistema de suspensão.
P_c ..... soma dos pesos removíveis.

Como $F_g d_g$ é constante e $F_{bp} d_{bp}$ deve ser sempre o mesmo quando a balança está em equilíbrio, a única variável em $F_g d_g$ é P_c, que pode ser mudada pela remoção dos pesos. Conseqüentemente os pesos são removidos numa balança de um prato, em contraste ao fato de que são adicionados numa balança de dois pratos.

4. BALANÇA DE PRATO ÚNICO

Como uma balança de braços iguais, a balança de prato único também é uma alavanca de primeira classe, com os pesos e o prato de um só lado do ponto de apoio e o contra peso do outro lado. Note-se que o prato de pesagem e o conjunto de pesos estão suspensos num ponto em comum do braço. Quando um objeto é colocado sobre o prato, pesos individuais são removidos desta extremidade do braço para restaurar o equilíbrio. Estes pesos correspondem ao peso do objeto.

Na prática, os braços não atingem realmente o estado de equilíbrio completo, pois os pesos são removidos somente até 0,1 g. A deflexão do braço é registrada óptica e automaticamente sobre uma escala, por meio de um feixe de luz refletido de uma escala óptica gravada na extremidade do próprio braço da balança contendo o peso fixo.

A sensibilidade de uma balança varia com a carga sobre os pratos, pois ela depende do centro de gravidade do braço. A balança de substituição tem a característica básica de operar com carga constante, o que resulta no fato de que a sensibilidade permanecerá constante em qualquer pesagem.

5. PROPRIEDADES DE UMA BALANÇA

É importante considerar de início que o ponto zero de uma balança não é constante, de tal modo que uma vez acertado possa ser esquecido. O ponto zero muda em conseqüência de um certo número de razões, incluindo variações na temperatura, umidade, eletricidade estática, e por isso deve ser aferido constantemente durante o período de uso da balança.

Esta, por sua vez, deve ser precisa e reprodutível, isto é, se forem feitas pesagens repetidas do mesmo objeto, a balança deve registrar sempre um mesmo valor, o qual deve representar exatamente a massa do objeto em questão.

Para a balança ser exata, várias características devem ser controladas cuidadosamente. Como já foi mencionado para a balança de dois pratos, os seus braços devem ser iguais e atingir o equilíbrio em tempo razoavelmente pequeno.

A balança deve ser estável e a condição de estabilidade é alcançada quando o centro de gravidade do sistema oscilante está abaixo do plano de suporte. Além disso a balança deve ser também sensível, isto é, deve dar uma resposta razoavelmente rápida a pequenas diferenças de pesos.

A sensibilidade (menor massa necessária para deslocar o ponteiro da balança) é:

a) diretamente proporcional ao comprimento do braço da balança.

b) inversamente proporcional à distância entre o plano do suporte e o centro de gravidade do sistema oscilante.

c) inversamente proporcional à massa do sistema oscilante (braços, pratos e carga); se esta massa aumenta, a sensibilidade diminui e como resultado as balanças de prato único operam a uma sensibilidade constante.

Além disso, o atrito nas partes móveis deve ser mínimo. À medida que o atrito aumenta, a sensibilidade diminui; todos os pontos da balança nos quais pode haver atrito devem ser mantidos sempre limpos.

6. ERROS NA PESAGEM

Existem alguns erros nas pesagens que devem ser evitados ou corrigidos a fim de se obter pesos corretos numa balança analítica.

Estes erros podem ser de origem instrumental, devido a estática elétrica e efeitos atmosféricos ou ainda efeito de empuxo do ar.

Os erros instrumentais incluem qualquer erro devido à construção ou manipulação da balança ou dos pesos usados.

Efeitos da estática elétrica são produzidos sobre o vidro quando é atritado com um pano ou pedaço de papel. Quando estas peças de vidro (tais como, béquer, *erlenmeyer*, pesa-filtro, vidro de relógio, etc.) eletrificadas são colocadas sobre o prato de uma balança, uma parte da carga é lentamente dissipada na atmosfera e a outra é conduzida pelas estruturas metálicas da balança, criando duas ou mais zonas de cargas iguais sobre ela. Como cargas iguais se repelem mutuamente, haverá uma força atuando sobre os pratos, causando um erro no peso medido.

Para contornar tal problema, deve-se deixar passar um tempo razoável entre o instante da limpeza dos vidros e a operação de pesagem, a fim de que qualquer carga possa se dissipar completamente.

Com relação a efeitos atmosféricos deve-se considerar o fato de que alguns materiais ganharão peso quando expostos ao ar, enquanto outros perderão peso. Isso pode ser causado por absorção ou perda de água, dióxido de carbono, etc. Por isso, objetos quentes devem ser deixados resfriar dentro de um dessecador antes da pesagem, evitando com isso que ele venha absorver água ao se resfriar na atmosfera ambiente. É necessário considerar ainda o efeito da temperatura do objeto que está sendo pesado, a qual se apresenta como uma enorme fonte de erro, causando mudanças na leitura do peso devido ao surgimento de correntes de convecção no ar dentro da câmara de pesagem da balança.

Erros devido ao empuxo surgem pelo fato de que qualquer objeto colocado num fluído sofre a ação de uma força de baixo para cima, em concordância com o princípio de Arquimedes.

As pesagens que são feitas em uma balança indicam, naturalmente, o peso do objeto no ar. Se a densidade dos pesos padrões e a densidade do objeto que está sendo pesado forem iguais, então forças iguais atuarão sobre eles e conseqüentemente o peso registrado será igual ao peso no vácuo, onde não existe empuxo. Se as densidades forem diferentes, então as diferenças nos empuxos levarão a um erro na pesagem, pois forças diferentes atuarão sobre eles, o que resultará num desequilíbrio do sistema. A pesagem de objetos de alta densidade, como o mercúrio (d = 13,6), ou objetos leves de grande volume, como a água ($d \cong 1$), requerem correção com respeito ao empuxo.

O peso de um objeto no vácuo pode ser calculado pela Eq. (7.6), que é deduzida da seguinte maneira:

Considere-se como sendo $P_{\text{obj.vac.}}$ o peso do objeto no vácuo e $d_{\text{obj.}}$ sua densidade. O empuxo sobre o objeto é igual seu volume multiplicado pela densidade do ar, isto é, $(d_{\text{ar}} \cdot P_{\text{obj.vac.}})/d_{\text{obj.}}$, onde $d_{\text{ar}} = 0{,}0012$ g/ml. O peso aparente do objeto, que é seu peso no ar, $P_{\text{obj.ar}}$, é igual ao peso padrão que o está contrabalanceando, e o empuxo sobre ele é $(d_{\text{ar}} \cdot P_{\text{obj.ar}})/d_p$, onde d_p é a densidade dos pesos.

$$P_{\text{real do obj. no ar}} = P_{\text{obj.vac.}} - E_{\text{obj.}}$$
$$P_{\text{pesos ar}} = P_{\text{pesos vac.}} - E_p.$$

Na condição de equilíbrio tem-se que

$$P_{\text{real obj.ar}} = P_{\text{pesos ar}}$$
$$\therefore\ P_{\text{obj.vac.}} - E_{\text{obj.}} = P_{\text{pesos vac.}} - E_{\text{p}}$$

$$\therefore\ P_{\text{obj.vac.}} - P_{\text{obj.vac.}} \frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{obj.}}} = P_{\text{pesos vac.}} - P_{\text{pesos vac.}} \frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{p}}},$$

mas, $P_{\text{pesos vac.}} = P_{\text{aparente do obj. no ar}}$, que é o peso lido na balança. Como os pesos padrões da balança são pesos calibrados e corrigidos para o vácuo, pode-se escrever que:

$$P_{\text{obj.vac.}} - \left(\frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{obj.}}} \times P_{\text{obj.vac.}}\right) = P_{\text{obj.ar}} - \left(\frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{p}}} \times P_{\text{obj.ar}}\right), \tag{7.4}$$

$$P_{\text{obj.vac.}} = P_{\text{obj.ar}} + d_{\text{ar}} \left(\frac{P_{\text{obj.vac.}}}{d_{\text{obj.}}} - \frac{P_{\text{obj.ar}}}{d_{\text{p}}}\right). \tag{7.5}$$

Geralmente a diferença entre $P_{\text{obj.vac.}}$ e $P_{\text{obj.ar}}$ é pequena, e neste caso o valor de $P_{\text{obj.vac.}}$ pode ser substituído por $P_{\text{obj.ar}}$ no termo entre parênteses, de tal modo que

$$P_{\text{obj.vac.}} \cong P_{\text{obj.ar}} + P_{\text{obj.ar}} \left(\frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{obj.}}} - \frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{p}}}\right). \tag{7.6}$$

Uma dedução mais precisa pode ser feita resolvendo-se a Eq. (7.4) para $P_{\text{obj.vac.}}$:

$$P_{\text{obj.vac.}} = P_{\text{obj.ar}} \left(1 - \frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{p}}}\right)\left(1 - \frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{obj.}}}\right)^{-1}. \tag{7.7}$$

Quando o objeto a ser pesado é um sólido ou um líquido, $d_{\text{ar}}/d_{\text{obj.}}$ é muito pequeno comparado com a unidade, isto é, $\frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{obj.}}} \ll 1$, e por isso é válida a aproximação:

$$\left(1 - \frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{obj.}}}\right)^{-1} \approx 1 + \frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{obj.}}},$$

deste modo,

$$P_{\text{obj.vac.}} \approx P_{\text{obj.ar}} \left(1 - \frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{p}}}\right)\left(1 + \frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{obj.}}}\right). \tag{7.8}$$

Efetuando-se a multiplicação dos termos entre parênteses e desprezando-se o fator d_{ar}^2 ($d_p \times d_{\text{obj.}}$) que é muito pequeno comparado com a unidade, chega-se novamente à Eq. (7.6). Se, no entanto, o objeto a ser pesado é um gás, deve-se usar a Eq. (7.7) para obter-se um valor mais preciso.

O exemplo abaixo mostrará como um peso no ar pode ser corrigido para o correspondente peso no vácuo.

Calcular o peso no vácuo, de 1000,0 g aparentes de água.

A densidade do ar pode ser tomada como 0,0012 g/ml e a densidade dos pesos de aço igual a 7,88 g/ml. Embora a densidade do ar varie com a pressão atmosférica e a umidade, essas variações não precisam ser levadas em conta para nosso objetivo. Considerar ainda a densidade da água igual a 1,0 g/ml.

$$P_{vac} = 1000{,}0 \times \left(1{,}0 + 0{,}0012 - \frac{0{,}0012}{7{,}88}\right)$$

$$P_{vac} = 1000{,}0 \times (1{,}0 + 0{,}0012 - 0{,}00015)$$

$$P_{vac} = 1000{,}0 \times (1{,}0011)$$

$$P_{vac} = 1001{,}1 \text{ g.}$$

Deve-se notar que quanto maior a diferença nas densidades dos pesos e objeto, maior será a correção a ser feita.

No caso em que a densidade do objeto é menor que a densidade dos pesos, a correção para o empuxo será positiva, como no exemplo acima. Se a densidade do objeto for maior que a densidade dos pesos, a correção será negativa.

Para trabalhos quantitativos com precisão de uma parte por mil, os pesos medidos para a maioria dos líquidos necessitam da correção do empuxo. Entretanto, para a maioria dos objetos pesados, os erros devido ao empuxo podem ser desprezados.

7. PESAGEM E CUIDADOS COM UMA BALANÇA DE PRATO ÚNICO

Considerando-se que existem vários modelos de balanças analíticas, e que as técnicas de operação diferem de acordo com o fabricante, não se pretende discutir o modo de manipulação de cada tipo existente, mas é necessário citar alguns conselhos úteis a respeito do uso das balanças (qualquer tipo) que são considerados a seguir.

A balança deve ficar protegida de qualquer tipo de choque, a fim de evitar danos às suas partes mais sensíveis, como por exemplo, os pontos de apoio do sistema oscilante. Ela deve ficar protegida de poeira e corrosão e colocada onde não haja correntes de ar.

Algumas regras importantes, com as quais deve-se familiarizar antes de se trabalhar com qualquer tipo de balança analítica, são:

a) Nunca tocar com as mãos os objetos a serem pesados. Estes objetos devem ser manipulados com uma pinça ou com um pedaço de papel limpo.

b) Todo objeto deve ser pesado à temperatura ambiente para se evitar erros devido à formação de correntes de convecção.

c) Nunca colocar reagentes diretamente sobre os pratos da balança, mas pesá-los em recipientes adequados, tais como pesa-filtro, béquer pequeno, vidro de relógio ou até mesmo em papel apropriado para pesagem (papel acetinado). Sempre que alguma substância cair acidentalmente sobre o prato da balança, este deve ser imediatamente limpo com um pincel macio.

d) Manter sempre as laterais da câmara de pesagem fechadas quando se faz a leitura do peso, pois qualquer corrente de ar externa pode causar erro na leitura.

e) Nunca colocar ou retirar objetos do prato de uma balança sem que esta esteja travada.

f) Nunca deixar pesos na balança após a pesagem. Voltar o marcador para a posição zero sempre que terminar esta operação.

B. USO DOS APARELHOS VOLUMÉTRICOS

É necessário que qualquer pessoa que trabalhe em laboratórios de química analítica saiba distinguir e usar convenientemente cada equipamento volumétrico, de modo a reduzir ao mínimo o erro nas análises.

Em um laboratório são basicamente dois os tipos de frascos volumétricos disponíveis, a saber: aqueles calibrados para conter um certo volume, o qual se transferido, não o será totalmente (exibem a sigla TC, *to contain*, gravada no vidro) e aqueles calibrados para transferir um determinado volume (exibem a sigla TD, *to deliver*, gravada no vidro), dentro de certos limites de precisão.

Qualquer frasco volumétrico apresenta o problema da aderência do fluído nas suas paredes internas, mesmo estando limpo e seco. Por isto um frasco construído para conter um determinado volume de líquido (TC), sempre escoará um volume menor, se for usado numa transferência.

Os equipamentos volumétricos TD têm seus volumes corrigidos, com respeito a aderência do fluído, e por esta razão, escoarão o volume indicado, se usados numa transferência. Ainda assim é necessário saber que a quantidade do líquido escoado por estes instrumentos dependerá, principalmente, da sua forma, da limpeza da sua superfície interna, do tempo de drenagem, da viscosidade e da tensão superficial do líquido e do ângulo do aparelho em relação ao solo do laboratório.

Além destes detalhes, deve-se conhecer também a exatidão do volume retido em um frasco TC e a precisão do volume escoado por um frasco TD.

Considerando-se estes fatos, será dada a seguir uma descrição mais detalhada de alguns destes equipamentos volumétricos, os quais serão utilizados nas experiências propostas no Capítulo VIII.

1. PROVETAS OU CILINDROS GRADUADOS

São equipamentos utilizados em medidas aproximadas de volume. São encontradas no comércio provetas TC e TD, desde cinco mililitros até vários litros.

Em geral o desvio-padrão da medida de volume feita com estes aparelhos é de 1%.

2. PIPETAS

São instrumentos volumétricos utilizados para a transferência de certos volumes, de modo preciso, a determinadas temperaturas.

Existem basicamente dois tipos de pipetas, as volumétricas ou de transferência e as graduadas.

As pipetas de transferência são tubos de vidro expandidos cilindricamente na parte central, possuem a extremidade inferior estreita e têm a marca de calibração do seu volume gravada na sua parte superior, acima do bulbo. São construídas com capacidades variando entre 1,00 e 200,00 ml.

As pipetas graduadas são tubos cilíndricos com uma escala numerada de alto para baixo, até a sua capacidade máxima. Podem ser também usadas para transferir frações do seu volume total, se bem que com uma precisão um pouco menor.

As pipetas são calibradas de modo a levar em conta o filme líquido que fica retido na sua parede interna. A grandeza deste filme líquido varia com o tempo de drenagem e por esta razão é preciso adotar um tempo de escoamento uniforme. Geralmente o líquido é escoado pela ação da gravidade e a pipeta é removida do frasco para onde o líquido foi transferido cerca de 15 segundos após o escoamento total.

As pipetas volumétricas, ao final de uma transferência, retêm sempre uma pequena quantidade de líquido na sua extremidade inferior, a qual deverá ser sempre desprezada.

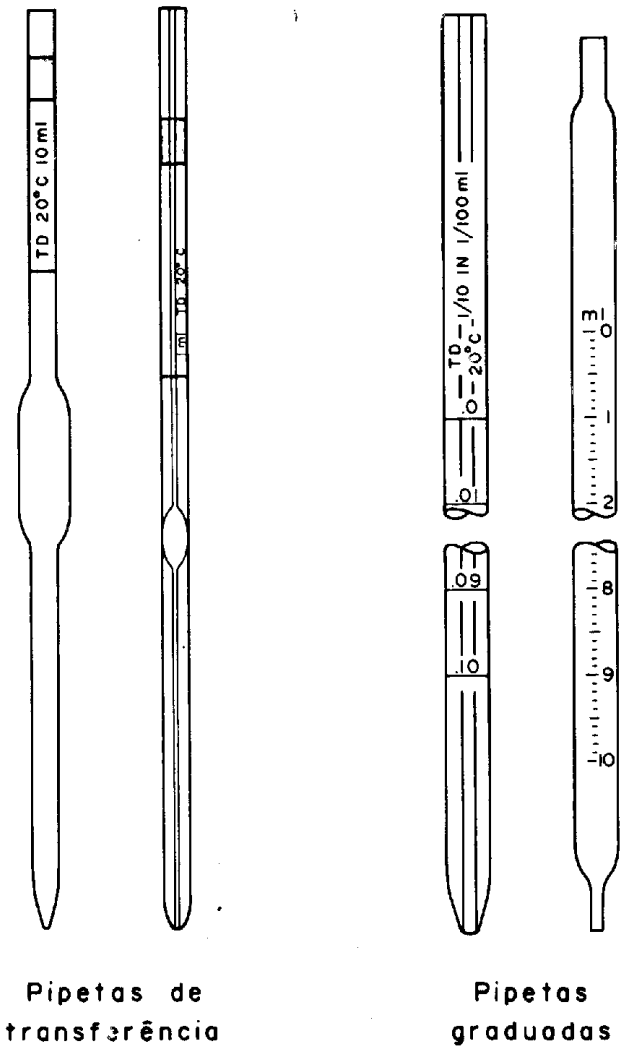


Figura 7.5 — Tipos mais comuns de pipetas

A Fig. 7.6 mostra como se manuseia corretamente uma pipeta.

O uso do bulbo de sucção é desnecessário quando pipeta-se substâncias inofensivas à saúde. Nestes casos o líquido pode ser aspirado com a boca. Entretanto, como precaução e por uma questão de hábito, deve-se incentivar o uso do bulbo de sucção nas práticas de laboratório.

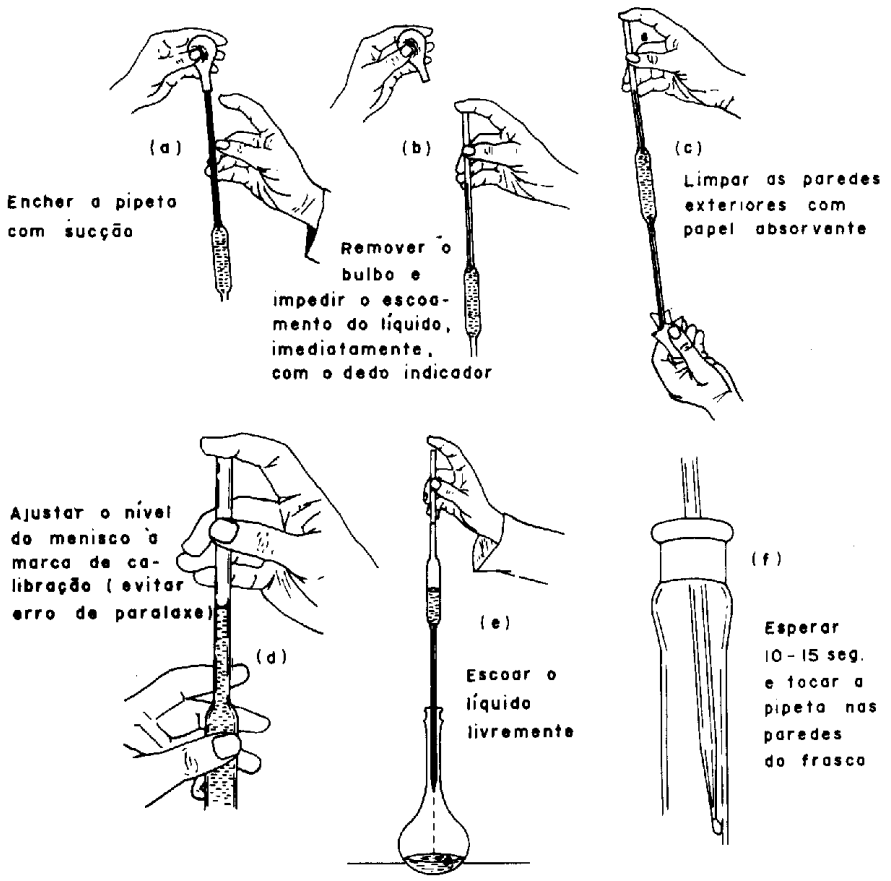

(a)
Encher a pipeta com sucção
(b)
Remover o bulbo e impedir o escoamento do líquido, imediatamente, com o dedo indicador
(c)
Limpar as paredes exteriores com papel absorvente
Ajustar o nível do menisco à marca de calibração (evitar erro de paralaxe)
(d)
(e)
Escoar o líquido livremente
(f)
Esperar 10 - 15 seg. e tocar a pipeta nas paredes do frasco

Figura 7.6 – Manuseio correto de pipetas (extraído de C. T. Kenner, "Analytical Determinations and Separations: A Textbook in Quantitative Analysis" The MacMillan Co., 1971 p. 328)

3. BURETAS

Consistem de um tubo cilíndrico uniformemente calibrado em toda a extensão da sua escala e possuem uma torneira na sua extremidade inferior, para o controle do fluxo do líquido nela contido. Basicamente são pipetas graduadas com controle de fluxo.

As buretas são frascos volumétricos TD, usadas para escoar volumes variáveis de líquido e empregadas geralmente em titulações.

São encontradas no comércio buretas com capacidades que variam de 5,00 ml até 100,00 ml e microburetas com capacidades de até 0,100 ml, graduadas em intervalos de 0,001 ml (1 $\mu\ell$).

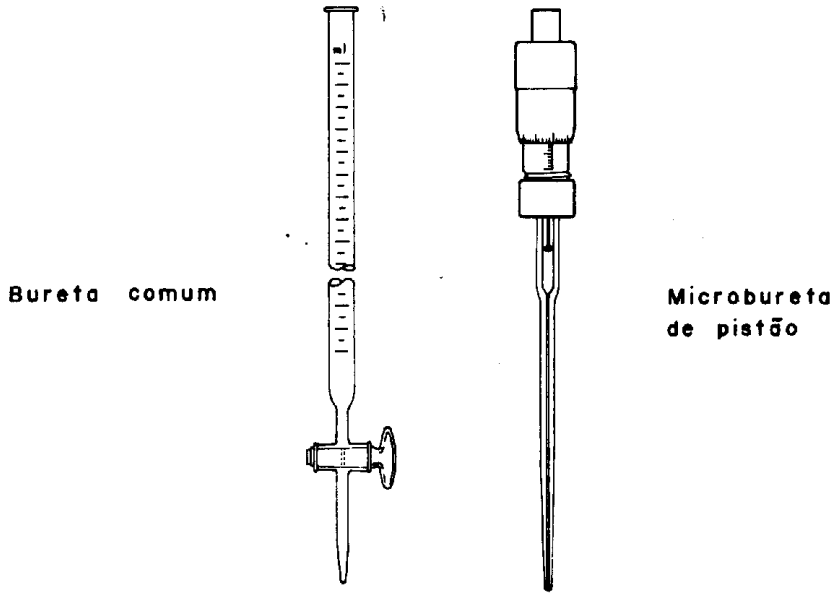


Figura 7.7 – Tipos mais comuns de buretas

Na prática empregam-se comumente buretas de 5,00, 10,00, 25,00 e 50,00 ml. Quando for necessário o escoamento de volumes pequenos, com precisão, utiliza-se microburetas de pistão. As microburetas de pistão não se apresentam na forma convencional, como se pode observar na Fig. 7.7.

As buretas convencionais utilizam torneiras de vidro esmerilhado, as quais devem ser lubrificadas para facilitar o seu uso, ou torneiras de teflon, que dispensam lubrificação e são excelentes no manuseio de líquidos orgânicos.

Alguns cuidados muito importantes devem ser tomados quando do uso de uma bureta convencional. São eles:

– Verificar se a bureta está limpa, isto é, se o líquido escoa livre e uniformemente por toda a extensão da escala.

– Verificar se a torneira, caso seja de vidro esmerilhado, está lubrificada, se não existe excesso de graxa e se não existe graxa aderida no interior do orifício da torneira ou nas paredes internas da bureta. O modo correto de se lubrificar a torneira de uma bureta é mostrada na Fig. 7.8.

– Nunca usar silicone como lubrificante.

– Encher a bureta e verificar se nenhuma bolha de ar ficou retida no seu interior.

– Secar a bureta antes de colocar a solução a ser usada. Um procedimento alternativo consiste em lavá-la três ou quatro vezes com pequenos volumes da solução a ser usada.

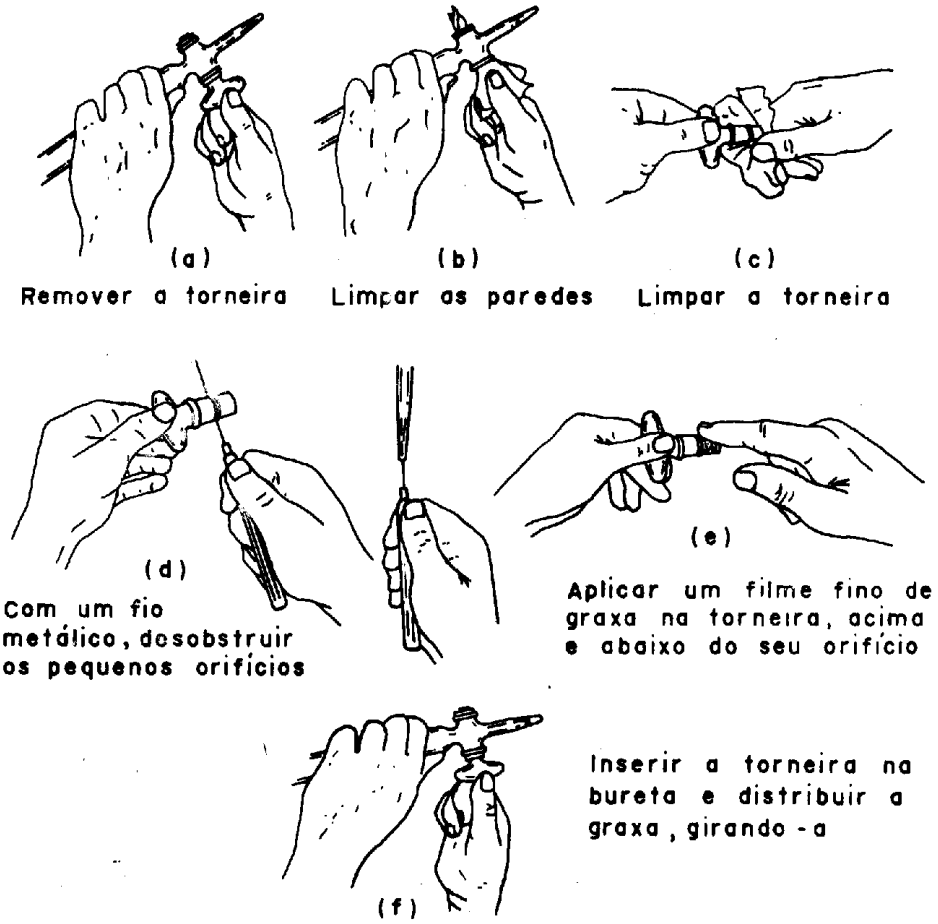


Figura 7.8 – Lubrificação das buretas (extraído de C. T. Kenner, Analytical Determinations and Separations: A Textbook in Quantitative Analysis" The MacMillan Co., 1971, p.325)

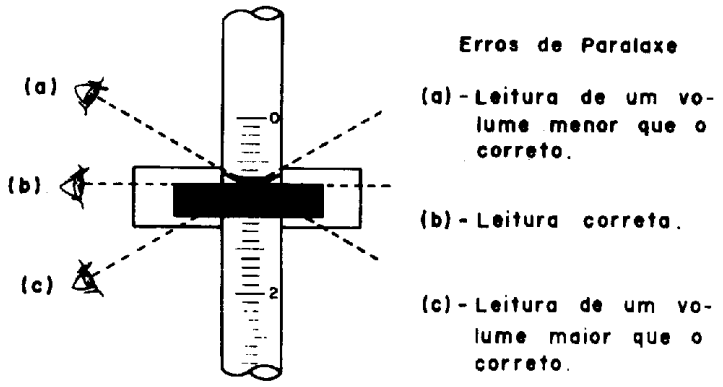

(a)
(b)
(c)
Erros de Paralaxe
(a) - Leitura de um volume menor que o correto.
(b) - Leitura correta.
(c) - Leitura de um volume maior que o correto.

Figura 7.9 – Leitura correta do menisco

– Deixar a bureta sempre na perpendicular, em relação a bancada.

– Titular lentamente e com velocidade constante.

– Evitar erros de paralaxe na leitura do volume escoado. Esta leitura deve ser feita olhando-se a parte inferior do menisco perpendicularmente à bureta (posição (b) Fig. 7.9). Leituras do volume escoado nas posições (a) e (c) dão resultados falsos. Para facilitar esta operação usa-se um cartão de papel com um retângulo escuro logo abaixo do menisco.

– A leitura do volume escoado por uma bureta é uma medida relativa. Assim sendo, do mesmo modo que ela foi zerada deve-se ler o volume escoado. Quando a solução é escura (ex: solução de $KMnO_4$) e é impossível medir o volume com a parte inferior do menisco, pode-se zerar e ler o valor do volume escoado considerando-se a sua parte superior.

– Fazer sempre as leituras considerando-se o desvio avaliado da medida (metade da menor divisão da escala).

Quando em uso numa titulação, uma bureta deve ser bem manipulada, para evitar maiores erros. A técnica usada numa titulação é descrita na Fig. 7.10.

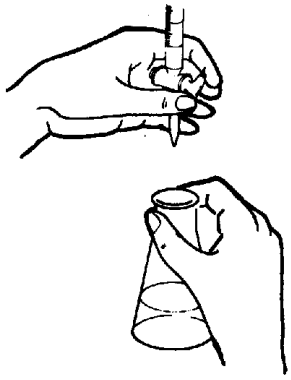


Figura 7.10 – Técnica da titulação

Uma pessoa destra usará sua mão esquerda na torneira fazendo uma leve pressão nesta para a esquerda, de modo a prevenir vazamentos.

Um indivíduo canhoto deverá proceder de modo inverso. Quando possível, é aconselhável o uso de agitador com barra magnética, para uma melhor agitação do meio reagente.

Além destes detalhes técnicos, quando o ponto final de uma titulação está próximo, freqüentemente é necessário adicionar à mistura reagente uma fração de gota do titulante. Para fazer isto deixa-se formar parcialmente uma gota e toca-se a extremidade da bureta com a parede interna do frasco de titulação. Lava-se as paredes do frasco com uma pequena porção de água com uma piceta (frasco lavador) e agita-se a mistura. A Fig. 7.11 ilustra este procedimento.

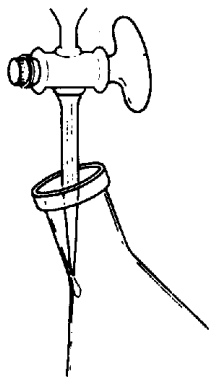


Figura 7.11 – Técnica da meia gota

Não se deve arrastar com água a fração da gota retida na extremidade da bureta, pois esta diluirá o titulante por capilaridade.

4. BALÕES VOLUMÉTRICOS

São aparelhos volumétricos construídos para conter exatamente um certo volume de líquido, numa determinada temperatura (frascos TC). Possuem a forma de uma pera, fundo chato e gargalo longo (Fig. 7.12), providos de uma tampa de vidro esmerilhada ou de teflon. Apresentam um traço fino gravado em torno do gargalo, que indica até onde o nível do líquido deve ser elevado para completar o volume do frasco. O gargalo deve ser bastante estreito com relação ao corpo do balão, a fim de que um pequeno erro no ajuste do nível de líquido à marca não ocasione um erro considerável no volume total.

Figura 7.12 – Balão volumétrico

Para se acertar o menisco do líquido à marca, deve-se observar o balão apoiado numa superfície horizontal e a leitura deve ser feita na perpendicular em relação ao balão, para evitar os erros de paralaxe.

Os balões volumétricos mais utilizados são os de 50,0, 100,0, 250,0, 500,0, 1000,0 e 2000,0 ml. São usados tanto na preparação de soluções de concentração conhecida como na diluição de soluções já preparadas.

5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Nem sempre se trabalha com os materiais volumétricos na mesma temperatura em que eles foram aferidos. Por outro lado, às vezes, ao se preparar uma solução num balão, nem sempre esta é usada na mesma temperatura. É comum acertar-se o menisco de uma solução numa tarde e, na manhã seguinte, com o abaixamento da temperatura, o menisco se apresentar abaixo da marca.

Assim sendo, é importante saber a grandeza do erro que se comete, devido a variação de volume do material de vidro e das soluções, com a temperatura.

Considere-se uma variação de ± 5°C na temperatura do laboratório, durante uma experiência.

A equação da dilatação cúbica é

$$V_{T'} = V_T [1 + \gamma \Delta T] ,$$

onde

V_T = Volume na temperatura inicial,
$V_{T'}$ = Volume na temperatura final,
γ = coeficiente de dilatação cúbica,
ΔT = variação da temperatura = $(T' - T)$.

Considerando-se primeiramente a influência da variação de temperatura sobre a capacidade volumétrica dos equipamentos de vidro (ex: pipeta de 25 ml) e as condições abaixo:

T = 20 °C(temperatura inicial)
T' = 25 °C(temperatura final)
γ = coeficiente de dilatação cúbica do pyrex = 1×10^{-5} grau^{-1}
V_T= 25,00 ml (volume do frasco a 20 °C).

Tem-se que:

$$V_{25°C} = V_{20°C}\,[1 + 1 \times 10^{-5} \times (25 - 20)]$$
$$V_{25°C} = 25{,}00 + 0{,}00125$$
$$V_{25°C} = 25{,}00125 \text{ ml.}$$

Nota-se que esta variação de volume não é significativa, uma vez que a incerteza no volume está na terceira casa decimal, e assim sendo não precisa ser levada em conta.

Considerando-se agora a influência da temperatura sobre a dilatação da água ou de uma solução aquosa diluída (que tem o mesmo coeficiente de dilatação cúbica da água), nas mesmas condições de temperatura do exemplo citado acima, tem-se que:

V_T = 100,0 ml (volume de água a 20°C)
T = 20 °C
T' = 25 °C
γ = coeficiente de dilatação cúbica da água = 2×10^{-4} grau^{-1}

$$V_{25°C} = 100{,}0\,[1 + 2 \times 10^{-4} \times (25 - 20)]$$
$$V_{25°C} = 100{,}0 + 0{,}1$$
$$V_{25°C} = 100{,}1 \text{ ml.}$$

Com esta variação de volume, se o frasco volumétrico contém uma solução aquosa diluída em lugar de água pura, a variação do título da solução será de uma parte por mil (1‰). Como a precisão necessária numa análise deve ser desta ordem, não há necessidade de se fazer correções sobre os títulos das soluções, por causa da variação de temperatura, dentro destes limites.

C. LIMPEZA DOS MATERIAIS VOLUMÉTRICOS

Todos os equipamentos volumétricos utilizados em uma análise quantitativa devem estar perfeitamente limpos antes do uso, pois a presença de substâncias gordurosas nas suas paredes internas pode induzir erros no resultado final da análise.

Verifica-se o estado de limpeza de um aparelho volumétrico enchendo-o com água e observando-se o seu escoamento. Se gotículas ou uma película não uniforme de água, aderentes às paredes internas do equipamento, forem detectadas, então torna-se necessário limpá-lo.

1. SOLUÇÕES DE LIMPEZA

Se construídos com vidro, estes aparelhos não são atacados por ácidos (exceto ácido fluorídrico) ou soluções diluídas de detergente, a não ser após um contato muito prolongado ou se o solvente for evaporado.

Utiliza-se geralmente como soluções de limpeza solução de detergente a 1–2%, solução sulfocrômica ou solução de etanolato de sódio ou potássio.

Em muitos casos, dependendo do estado em que se encontra o material volumétrico, é suficiente o uso da solução de detergente (às vezes, ligeiramente aquecida). A alternativa seguinte é o emprego (cuidadoso) da solução sulfocrômica (dicromato de sódio ou potássio dissolvido em ácido sulfúrico concentrado). De um modo geral, o tempo de contato desta solução com o vidro não precisa ser longo, mas deve-se observar a cor da sulfocrômica antes do seu uso, pois se for verde é sinal que sua eficiência será muito pequena (presença de íons Cr^{3+} ao invés de $Cr_2O_7^{2-}$) e por isso mesmo não deve ser usada.

O etanolato de sódio ou de potássio (hidróxido de sódio ou de potássio dissolvido em etanol) deve ser usado somente em casos extremos porque ataca rapidamente o equipamento volumétrico. O tempo do contato do etanolato com o material de vidro não deve ultrapassar 60 segundos. Se esta solução de limpeza for usada deve-se, depois de se enxaguar algumas vezes o equipamento volumétrico com água, usar uma solução diluída de HCl para neutralizar qualquer traço de substância alcalina e, em seguida, lavá-lo novamente com água. Deve-se evitar ao máximo o uso repetitivo de alcoolato na limpeza do material volumétrico.

Qualquer substância abrasiva deve ser evitada na limpeza destes materiais.

O equipamento volumétrico é dado como limpo ao se verificar que a água destilada escorre uniformemente pelas suas paredes internas.

2. TÉCNICAS DE LIMPEZA

Os frascos volumétricos podem ser limpos agitando-se uma pequena quantidade da solução de detergente nele introduzido. Caso este procedimento não seja suficiente, costuma-se deixar o frasco imerso em sulfocrômica (cerca de uma hora), antes de ser novamente lavado e testado.

Para a limpeza de uma pipeta, coloca-se um tubo de borracha na sua extremidade e aspira-se a solução de limpeza (a qual, sendo corrosiva, não deve ser aspirada com a boca, mas sim com um bulbo ou trompa de vácuo) até um nível acima do seu menisco. Fecha-se o tubo de borracha com uma pinça

ou bastão de vidro e deixa-se a pipeta em repouso por algum tempo (aproximadamente 15 minutos).

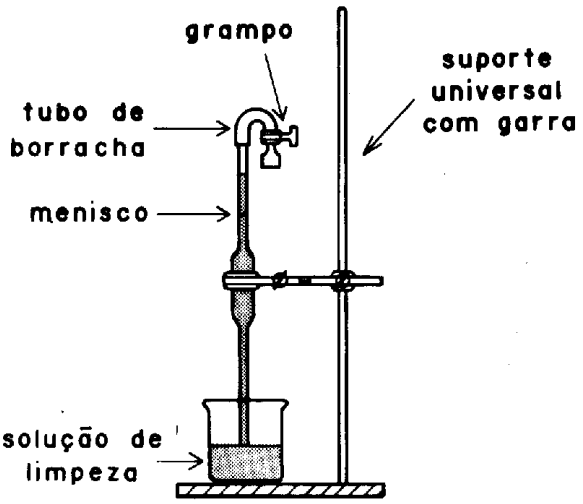


Figura 7.13 – Limpeza de uma pipeta

No caso da bureta, um procedimento análogo é seguido. Por sucção através da torneira, usando trompa de vácuo, enche-se a bureta com a solução de limpeza e deixa-se em repouso por 15 minutos aproximadamente. Deve-se cuidar para que o líquido não entre em contato com a torneira, a qual contém graxa e pode contaminar as paredes internas do aparelho.

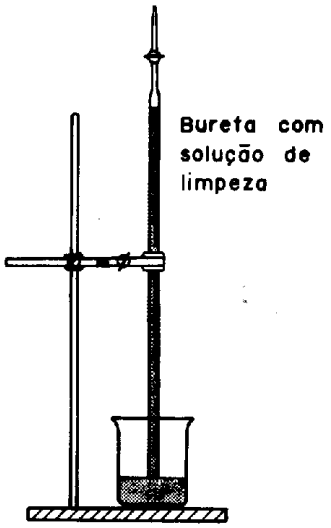


Figura 7.14 – Limpeza de uma bureta

É necessário tão somente que a região onde a graduação está gravada esteja bem limpa, mas caso queira-se lavar a torneira e a região ao seu redor, deve-se tirar a graxa nela contida e emergir estas partes em sulfocrômica.

Após o uso da solução de limpeza deve-se enxaguar muito bem o aparelho volumétrico. Em geral considera-se uma boa técnica lavá-lo sete vezes com pequenas porções (cerca de 1/3 do volume do frasco) de água da torneira e três vezes com água destilada. A secagem do equipamento é feita por sucção em trompa de vácuo como é ilustrado na Fig. 7.15. Para que a secagem seja mais rápida pode-se lavar o aparelho volumétrico previamente com acetona de boa qualidade.

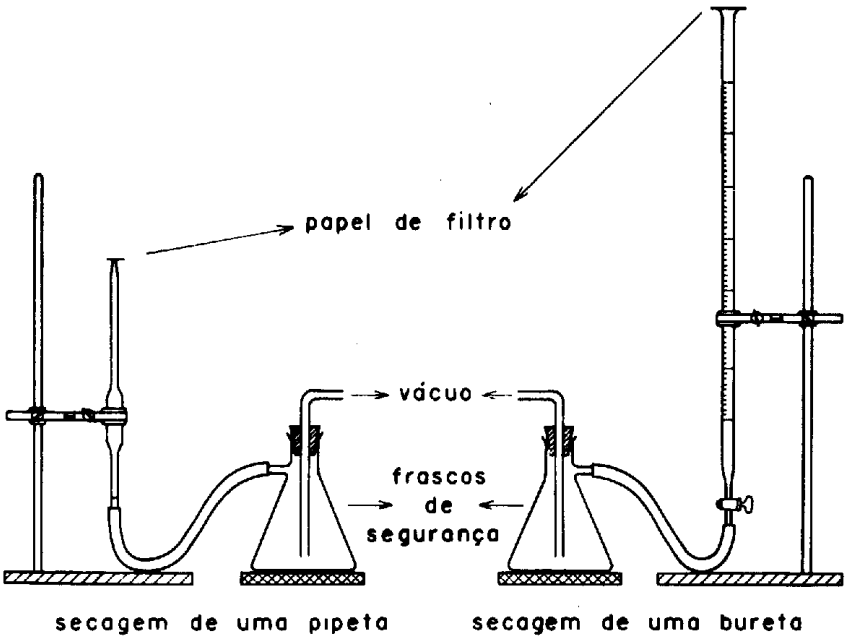


Figura 7.15 – Secagem de bureta e pipeta

As práticas que devem ser evitadas durante a limpeza dos materiais volumétricos são:

i) Nunca aquecer um aparelho volumétrico, o qual pode se deformar com este procedimento.

ii) Não deixar o material imerso na solução de limpeza por muito tempo.

iii) Nunca usar ar comprimido para a secagem da aparelhagem volumétrica, porque ele contém óleo do compressor e poeira do ar ambiente, que contaminarão novamente o material.

D. TÉCNICAS USADAS EM GRAVIMETRIA

Em uma análise gravimétrica utiliza-se de uma seqüência de operações com o objetivo de se determinar a quantidade de um constituinte em uma amostra, por pesagem direta deste elemento puro ou de um seu derivado de composição conhecida e bem definida. Assim, por exemplo, pode-se determinar o teor de prata de uma amostra, provocando-se a redução dos íons Ag^+ em solução ou então através da precipitação do cloreto de prata. No primeiro procedimento analítico pesa-se diretamente a prata e no segundo um seu derivado, o cloreto de prata. Tanto por meio de um como pelo outro pode-se calcular o teor de prata na amostra.

As principais vantagens da análise gravimétrica são: a) as operações unitárias utilizadas no procedimento gravimétrico são de fácil execução e de boa reprodutibilidade e b) usa-se equipamentos simples e de baixo custo, como béquer e funil de vidro, cadinho de porcelana, bico de bunsen, mufla, estufa, balança analítica, etc. Este procedimento analítico constitui-se num método de extensa aplicação na determinação de macroconstituintes de uma amostra (faixa de porcentagem). Em muitos casos, é ainda através do procedimento gravimétrico que se obtém maior precisão na dosagem de certas substâncias, como por exemplo, a determinação de sílica (SiO_2) em amostras de material argilo-silicoso.

A maior desvantagem da análise gravimétrica é o tempo necessário para sua execução o qual, geralmente, é muito longo. Além disso, devido ao grande número de operações necessárias a sua execução, este tipo de análise está sujeito a uma série de erros acumulativos, devidos a falhas de execução, ou ainda erros devidos a elementos interferentes existentes na amostra original. Uma outra desvantagem seria a impraticabilidade do procedimento gravimétrico para determinação de microconstituintes na amostra (faixa de ppm e ppb) devido à falta de sensibilidade do método.

O procedimento utilizado numa análise gravimétrica pode ser bem entendido através do estudo das várias etapas sucessivas ou operações unitárias que compõem este tipo de análise, ou seja:

- Preparo da solução
- Precipitação
- Digestão
- Filtração
- Lavagem
- Secagem ou calcinação
- Pesagem.

1. PREPARO DA SOLUÇÃO

Para se iniciar uma análise gravimétrica é necessário que o elemento desejado esteja em solução. Prepara-se então uma solução conveniente de amostra (geralmente um sólido), através de um tratamento químico escolhido de acordo com a natureza da amostra a ser analisada. Este tratamento químico, que pode ser suave ou enérgico, ácido ou básico, em solução ou por fusão, é chamado usualmente de "abertura". De um modo geral as seguintes aberturas são usadas na preparação das soluções de amostra:

a) abertura com água – utilizada no caso de sais solúveis e executada em equipamento de vidro (geralmente em béquer). Exemplo: solubilização de sal-gema (NaCl).

b) abertura com ácido clorídrico – utilizada para solubilização de materiais carbonatados, de alguns óxidos e de alguns metais. Este tipo de ataque é executado em equipamentos de vidro. Alguns exemplos de substâncias que são solubilizadas por ácido clorídrico são: calcário ($CaCO_3$), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de manganês (MnO_2), alumínio metálico e zinco metálico.

c) abertura com ácido nítrico – utilizada para solubilização de alguns óxidos e metais. Utiliza-se equipamento de vidro para este tratamento. Exemplo: óxido de cobre (CuO), cobre metálico, chumbo metálico e prata metálica.

d) abertura com água-régia – utilizada para solubilização de metais. Ataque executado em equipamento de vidro. Exemplo: solubilização de metais nobres, como ouro, prata, platina e paládio.

e) abertura com ácido fluorídrico – utilizada para análise de materiais silicosos. Este tratamento é executado em cápsula ou cadinho de platina. Exemplo: solubilização de silicatos, areia, etc. (obviamente quando o elemento a ser determinado não é o silício, pois esta espécie química, ao ser atacada com ácido fluorídrico, forma o composto SiF_4, volátil).

f) abertura por fusão com carbonato de sódio anidro – utilizada para análise de materiais silicosos. A fusão alcalina é executada em cadinho de níquel ou de ferro, sendo o bolo obtido pela fusão dissolvido posteriormente com ácido clorídrico. Exemplo: análise de argila, feldspato e talco.

g) abertura por fusão com peróxido de sódio e hidróxido de sódio – utilizada para solubilização de alguns óxidos. Como no caso da fusão com carbonato de sódio, utiliza-se aqui também um cadinho de níquel ou de ferro sendo o bolo de fusão dissolvido posteriormente com ácido clorídrico. Exemplo: solubilização de cromita (óxido de crômio), cassiterita (óxido de estanho, (SnO_2)).

h) abertura por fusão com pirossulfato de potássio – utilizada na solubilização de alguns óxidos e fosfatos. Esta fusão é executada em cadinho de

porcelana, sendo o bolo de fusão resultante solubilizado, geralmente com ácido sulfúrico. Exemplo: solubilização de rutilo (óxido de titânio (TiO_2)) e apatita (fosfato de cálcio).

Para obtenção de uma solução conveniente da amostra, através de qualquer um destes procedimentos enumerados acima, é necessário que a amostra sólida a ser analisada esteja finamente dividida e bem homogênea, de modo que a quantidade pesada para ataque seja representativa. Normalmente, a amostra, é secada, em seguida britada, através de um britador de mandíbulas e, finalmente, pulverizada através de um moinho de discos, ou de bolas, ou então em almofariz de porcelana ou ágata.

Por outro lado, na execução de qualquer abertura, deve-se tomar muito cuidado para se evitar eventuais erros causados por perdas de material durante os aquecimentos com ácido ou nas fusões, por ataque incompleto do material, devido a deficiências no aquecimento ou quantidade de reagente, ou por pulverização inadequada da amostra.

2. PRECIPITAÇÃO

O elemento a ser dosado é separado da solução através da formação de um precipitado convenientemente escolhido em cada caso. Deve-se levar em conta vários fatores para a escolha do reagente precipitante, tais como a solubilidade, as características físicas e a pureza do precipitado.

a) Solubilidade – deve-se escolher um reagente precipitante que conduza à formação de um precipitado quantitativamente insolúvel, ou seja, a quantidade do elemento a ser dosado que permanecer em solução deve ser menor que o limite de erro da balança (0,2 mg). Deve-se usar excesso do reagente, pois o efeito do íon comum diminui a solubilidade do precipitado, a não ser nos casos em que se forme um complexo solúvel pela adição de excesso de reagente, onde um aumento da solubilidade será verificado.

b) Características físicas – é importante o conhecimento prévio do tipo de precipitado que será obtido, pois disto depende o tipo de filtração a ser empregado na separação do precipitado do meio de precipitação. O conhecimento prévio do tipo de precipitado também indicará a necessidade ou não de um certo tempo de digestão, pois sabe-se, por exemplo, que para precipitados gelatinosos é inconveniente uma digestão prolongada, devido à sua grande superfície específica, que poderia resultar em apreciável absorção de impurezas do meio.

c) Pureza – deve-se procurar obter um precipitado o mais puro possível, e para isso tomam-se precauções quanto aos reagentes empregados, não só em

relação à pureza dos mesmos como também na velocidade de sua adição. É recomendável, de modo geral, adicionar-se o reagente gota a gota, sob agitação, e sempre que possível, a quente. Em alguns casos, as impurezas contaminantes já se encontram na própria amostra, sendo necessário eliminá-las, ou através de uma precipitação prévia ou através de uma complexação. Para se diminuir a contaminação causada por absorção ou oclusão de substâncias interferentes, efetua-se a precipitação em soluções tão diluídas quanto possível.

Quanto à técnica de precipitação utilizada em laboratório, de modo geral ela é processada em béquer com adição lenta do reagente (por meio de uma pipeta) e sob agitação.

3. DIGESTÃO

É o tempo em que o precipitado, após ter sido formado, permanece em contato com o meio de precipitação (água-mãe). A digestão é processada com o objetivo de se obter um precipitado constituído de partículas grandes, facilmente filtráveis e o mais puro possível. Durante o processo de digestão, que é efetuado geralmente em temperatura elevada, acontece um processo de recristalização, no qual as impurezas ocluídas passam para a água-mãe, obtendo-se assim um precipitado mais puro. Este tempo de digestão nem sempre é necessário, sendo mesmo em alguns casos indesejáveis. Assim sendo, quando da formação de precipitados gelatinosos, como o hidróxido de ferro, bastam poucos minutos de fervura para se ter um precipitado quantitativamente formado e de boa filtrabilidade. Este composto, se fosse submetido a uma digestão mais prolongada sofreria uma contaminação através de um processo de absorção, por causa da sua alta superfície específica. A necessidade ou não de um tempo de digestão pode ser determinada pelo conhecimento das características físicas e da solubilidade do precipitado a ser formado, sendo que os procedimentos analíticos clássicos já especificam o tempo e a temperatura mais adequadas para cada caso.

4. FILTRAÇÃO

É o processo de separação do precipitado do meio em que se processou a sua formação. A maneira como é feita a filtração dependerá do tratamento a que o precipitado será submetido na fase seguinte (secagem ou calcinação). Se o precipitado deve ser seco a 100° - 120°C, em estufa, é necessário que a filtração seja feita em *gooch* de vidro ou de porcelana com fundo poroso ou então em *gooch* de porcelana com fundo perfurado, dotado de uma camada de

amianto como material filtrante. Os cadinhos filtrantes mais utilizados são fabricados com vidro resistente, como por exemplo, vidro pyrex, e possuem como fundo uma camada "porosa", obtida por sinterização de vidro moído. Essa placa porosa fica soldada ao cadinho e tem porosidade variável, sendo classificadas pelos números 1, 2, 3 e 4. O que apresenta poros de diâmetro maior é o número 1 e o de diâmetro menor, o número 4.

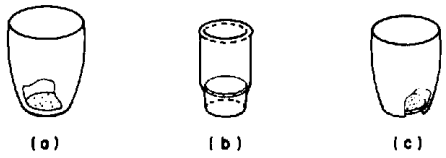


Figura 7.16 – Tipos de cadinhos de filtração

a) *Gooch* de porcelana com fundo poroso
b) *Gooch* de vidro com fundo poroso
c) *Gooch* de porcelana com camada filtrante de amianto

A filtração através de cadinhos de *gooch* é executado com o auxílio de sucção, para forçar a passagem do líquido pelo filtro. O sistema utilizado aqui é constituído de um suporte ou alonga para o *gooch*, um frasco de sucção, geralmente um kitassato e um aspirador, que pode ser uma trompa d'água ou uma bomba de vácuo.

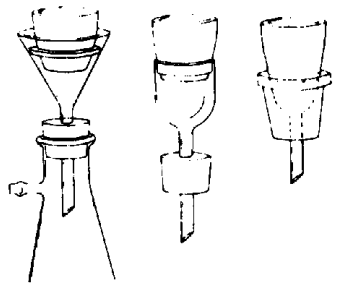


Figura 7.17 – Suportes para cadinhos *Gooch*

Quando o precipitado deve ser calcinado em temperaturas elevadas, procede-se a filtração através de papel de filtro, desde que o precipitado não seja facilmente sucetível a uma redução pelo carvão proveniente da calcinação do papel (se isto acontecer, usa-se *gooch* de porcelana para a filtração). O papel de filtro utilizado em análise quantitativa apresenta um resíduo de cinzas constante após a calcinação, sendo que uma folha circular utilizada numa filtração,

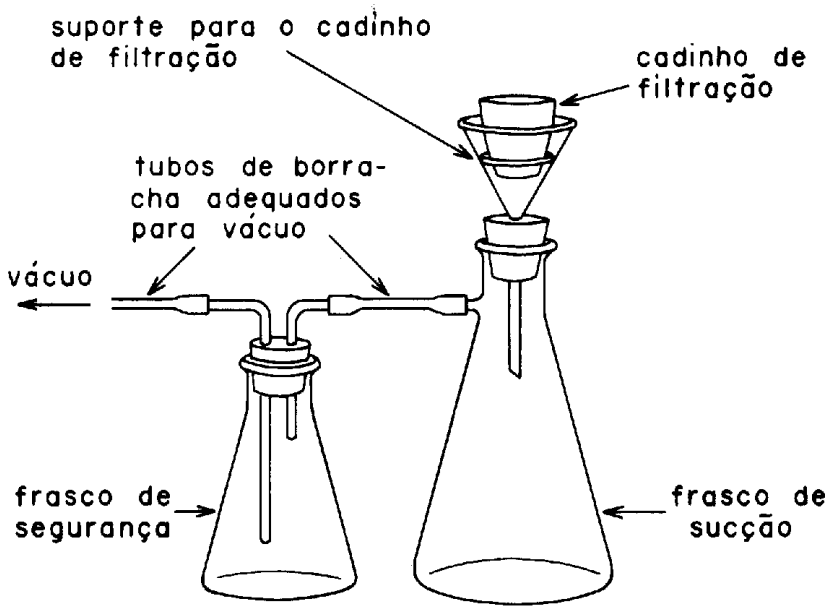


Figura 7.18 – Filtração por sucção

após sua calcinação, apresenta um resíduo de cinzas de peso inferior ao erro da balança (0,2 mg).

A filtração com auxílio do papel de filtro é feita por gravidade, sem sucção. O papel de filtro circular é dobrado e inserido num funil de vidro, como está descrito na Fig. 7.19, tomando-se o cuidado de umidecê-lo após sua inserção no funil, de modo a se obter uma boa aderência. O diâmetro do papel de filtro utilizado deve ser tal que sua parte superior deve estar de 1 a 2 cm abaixo da borda do funil de vidro.

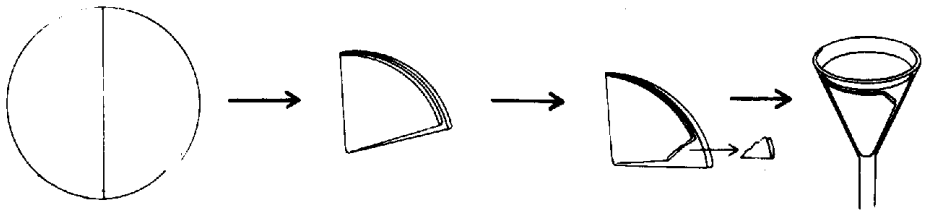


Figura 7.19 Preparo de papel de filtro

Faz-se a filtração por decantação transferindo-se primeiro o líquido sobrenadante e em seguida o precipitado. A transferência é feita com o auxílio de um bastão de vidro, recolhendo-se o filtrado em um béquer. A extremidade inferior da haste do funil deve ser encostada na parede interna do béquer usado no recolhimento do filtrado.

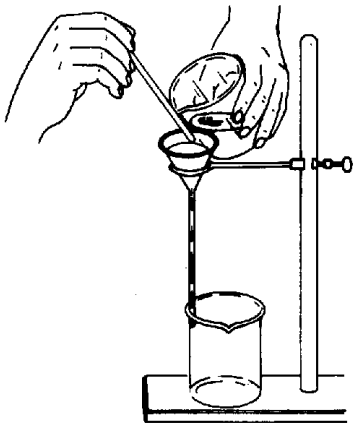


Figura 7.20 – Filtração por ação da gravidade

Não se deve deixar o precipitado secar no filtro durante a filtração, pois se isto acontecer formar-se-á canaletas na massa de precipitado, o que, posteriormente, provocará uma lavagem deficiente do mesmo. Deve-se manter, durante toda a filtração, o nível de solução a 3/4 da altura do papel de filtro no funil.

5. LAVAGEM

Após a filtração do precipitado, deve-se submetê-lo a um processo de lavagem, através do qual remove-se parte da água-mãe que ficou nele retida e elimina-se as impurezas solúveis e não voláteis na temperatura de secagem ou calcinação a que o precipitado será submetido. O líquido de lavagem deve ser usado em pequenas porções, obtendo-se assim uma eficiência maior do que seria obtido se fosse utilizado um pequeno número de grandes porções de líquido (considerando-se o mesmo volume total de líquido de lavagem nos dois casos).

O líquido de lavagem, de modo geral, deverá conter um eletrólito para evitar a peptização do precipitado. Este eletrólito deve ser volátil na temperatura de secagem ou calcinação a que será submetido posteriormente o precipitado, de modo a não deixar resíduo. Para reduzir a solubilidade do precipitado, deve-se ter como eletrólito um íon comum e, se possível, o líquido de lavagem deve ser usado a quente.

Para uma lavagem mais eficiente recomenda-se que, de início, somente a água-mãe seja transferida para o funil de filtração. O precipitado (ainda retido no frasco de precipitação) é então lavado, sob agitação, com uma porção da solução de lavagem, decantado e o líquido sobrenadante transferido para o

funil. Repete-se este procedimento algumas vezes e, por fim, transfere-se a totalidade do precipitado para o funil e continua-se a lavagem diretamente no filtro. A seqüência de operações utilizada na transferência de um precipitado é descrita esquematicamente na Fig. 7.21.

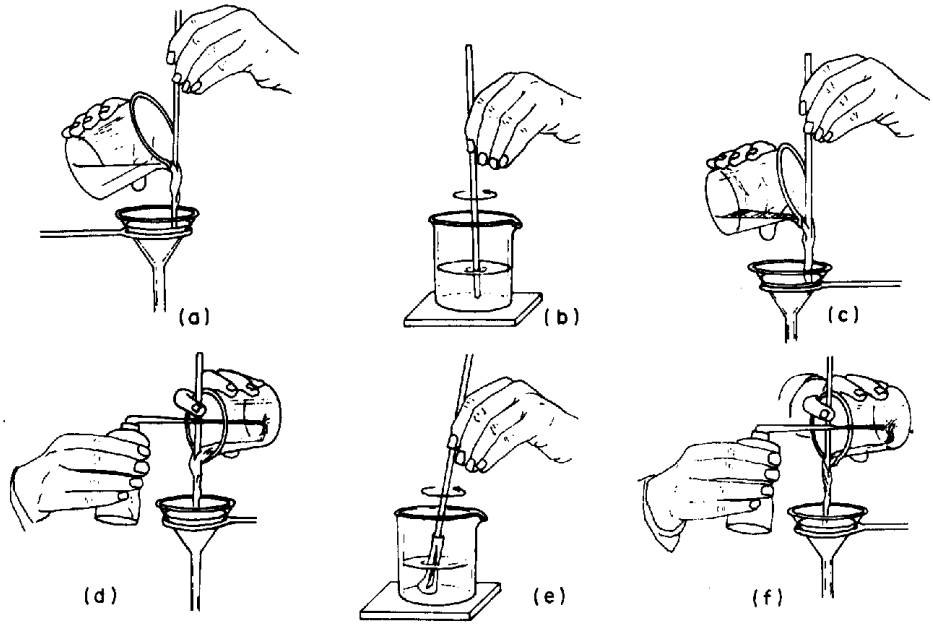


Figura 7.21 – Seqüência de operações utilizadas na transferência de um precipitado

6. SECAGEM OU CALCINAÇÃO

Após a filtração e a lavagem do precipitado, este deve ser seco ou calcinado antes de ser pesado. A secagem, feita a uma temperatura abaixo de 250°C, é utilizada simplesmente para a remoção da água de lavagem residual, e o precipitado é pesado sob a forma obtida na precipitação. Esta secagem é feita em estufa elétrica, na maioria dos casos regulada a 110°C, como por exemplo, para o cloreto de prata, dimetilglioximato de níquel, cromato de chumbo, sulfato de bário, etc. Os precipitados que devem sofrer secagem são filtrados em *gooch* de vidro com placa porosa. A calcinação, feita a temperatura acima de 250°C, é procedida quando for necessária uma temperatura elevada para a eliminação da solução residual de lavagem, ou ainda quando se requer alta temperatura para se proceder a uma transformação do precipitado para uma forma bem definida, que será utilizada na pesagem. Assim sendo, por exemplo, a uma temperatura ao redor de 1 000°C o hidróxido de ferro hidratado perde as moléculas de água de hidratação e se converte no óxido de ferro, e o fosfato de amônio e magnésio hexahidrato se converte no pirofosfato

de magnésio. A calcinação é feita em mufla elétrica, e os precipitados que devem sofrer uma calcinação devem ser filtrados em papel de filtro ou em *gooch* de porcelana com fundo perfurado e provido de camada porosa de amianto. Quando se utiliza papel de filtro na filtração, o que é obrigatório nos casos de precipitados gelatinosos, deve-se tomar muito cuidado durante o processo de incineração, pois o carvão que se forma pela queima do papel de filtro pode, em alguns casos, causar uma redução do precipitado, como é o caso do óxido de ferro ou do óxido de estanho. Para que não haja nenhuma mudança química do precipitado, causada pelo carbono proveniente da queima do papel de filtro, faz-se calcinação (em cadinho de porcelana) em atmosfera oxidante e de maneira bem lenta. Em alguns casos, mesmo tomando-se todas as precauções, observa-se que ao final da calcinação o precipitado sofreu uma redução parcial. Esta falha é corrigida calcinando-se novamente o precipitado após umidecê-lo com algumas gotas de ácido nítrico concentrado.

Para que a operação de calcinação seja bem feita, o papel de filtro deve ser convenientemente dobrado e colocado em um cadinho de porcelana, previamente aferido nas condições em que irá se proceder a calcinação.

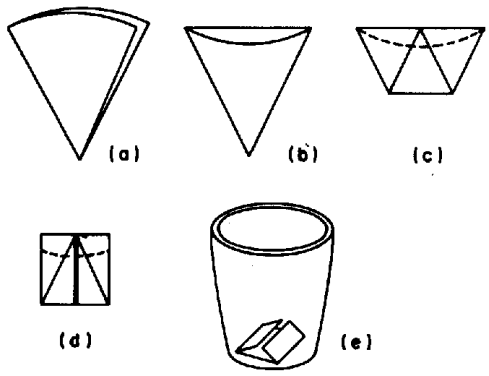


Figura 7.22 – Colocação do papel de filtro contendo o precipitado em cadinho de porcelana

O cadinho é então colocado em uma mufla e deixa-se a temperatura subir até cerca de 300°C, onde deverá permanecer até a completa queima do papel de filtro(*). Em seguida ajusta-se a mufla para a temperatura requerida e depois desta ter sido atingida, deixa-se o cadinho 30 a 60 minutos nesta temperatura,

(*) Durante a queima do papel de filtro, a porta da mufla deverá permanecer entreaberta para melhorar as condições oxidantes no seu interior e para permitir a exaustão dos gases liberados durante a combustão

o qual, decorrido este tempo, é retirado da mufla e colocado em um dessecador onde permanecerá por mais 30 a 60 minutos, até que volte a temperatura ambiente e possa ser pesado. O procedimento é repetido até que se tenha um peso constante.

7. PESAGEM

É a etapa final da análise gravimétrica. A pesagem é feita através de uma balança analítica colocada em cima de uma mesa bastante sólida (se possível de concreto) para evitar vibrações que provocariam erros de medida. Preferivelmente o ambiente deverá ter a temperatura e umidade controladas.

CAPÍTULO VIII

PRÁTICAS DE LABORATÓRIO

A. DETERMINAÇÃO DE ÁGUA EM SÓLIDOS

Formas de água em sólidos

Uma enorme variedade de substâncias sólidas encontradas na natureza contém água ou os elementos que a formam. A quantidade de água nos sólidos é variável e depende da umidade e temperatura do ambiente e do seu estado de subdivisão.

A distinção entre os vários modos pelos quais a água pode ser retida por um sólido é de muita importância, pois não necessariamente ela será retida por um mesmo tipo de ligação. Por exemplo, o $Ca(OH)_2$ pode possuir água adsorvida em sua superfície (água de adsorção), como também produzir água ao se decompor sob ação do calor (água de constituição).

Basicamente os sólidos podem conter dois tipos de água: a Não-Essencial e a Essencial.

a) Água Não-Essencial

A caracterização química do sólido independe deste tipo de água. Devem ser consideradas sob este grupo os seguintes casos:

Água de adsorção

É a água retida sobre a superfície dos sólidos, quando estes estão em contato com um ambiente úmido. A quantidade de água adsorvida dependerá da temperatura e da superfície específica do sólido. Quanto mais finamente dividido este se apresentar, maior será a sua área específica exposta ao ambiente e, conseqüentemente, maior será a quantidade de água adsorvida. Esta, por sua vez, estará em equilíbrio com o ambiente.

A quantidade deste tipo de água no sólido aumenta com o aumento da pressão de vapor da água no ambiente e diminui com o aumento da temperatura.

$$\text{Calor} + H_2O_{(ads.)} \rightleftarrows H_2O_{(vapor)}.$$

A determinação quantitativa da água adsorvida é feita pelo aquecimento do sólido, em estufa, a 105-110°C, até peso constante.

Este é um fenômeno geral, observado em todos os sólidos em maior ou menor proporção.

Água de absorção

Ocorre em várias substâncias coloidais, tais como amido, proteínas, carvão ativo e sílica-gel. Ao contrário do que ocorre com a água de adsorção, a quantidade de água absorvida é muito grande nestes sólidos, podendo atingir 20% ou mais do peso total do sólido.

Ela está retida como uma fase condensada nos interstícios ou capilares do colóide, e por esta razão os sólidos que a contém apresentam-se como perfeitamente secos.

Água de oclusão

Apresenta-se retida nas cavidades microscópicas distribuídas irregularmente nos sólidos cristalinos, e não está em equilíbrio com a atmosfera ambiente. Por este motivo a sua quantidade é insensível às mudanças de umidade no ambiente.

Quando um sólido que contém água de oclusão é aquecido, ocorre uma difusão lenta das moléculas de água até a sua superfície, onde se verifica o fenômeno da evaporação. Necessariamente uma temperatura maior que 100°C é requerida para que este processo se dê com uma velocidade apreciável.

Durante o aquecimento, a volatilização da água ocluída provoca a ruptura dos cristais (decrepitação). Quando isto ocorre deve-se prècaver contra perdas de material.

b) Água Essencial

É a água existente como parte integral da composição molecular ou da estrutura cristalina de um sólido.

Os subgrupos deste tipo de água são:

Água de constituição

Neste caso a água não está presente como H_2O no sólido, mas é formada quando este se decompõe pela ação do calor. O importante a se notar é que a relação estequiométrica de 2:1 entre hidrogênio e oxigênio nestes compostos não precisa ser necessariamente observada.

Algumas vezes necessita-se de temperaturas relativamente altas para causar a decomposição dos sólidos que contém este tipo de água.

Exemplos:

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{300°C} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2,$$

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{800°C} CaO + H_2O,$$

$$2Fe(OH)_3 \xrightarrow{1000°C} Fe_2O_3 + 3H_2O.$$

Água de hidratação

Ocorre em vários sólidos, formando os hidratos cristalinos (compostos que contém água de cristalização).

A água está ligada a estes sólidos mediante ligações de coordenação covalentes, que são normalmente mais fracas que as eletrostáticas. Por esta razão a água de cristalização é facilmente eliminada destes compostos pela ação do calor.

A quantidade de água de hidratação (ou de cristalização) num hidrato cristalino é uma característica do sólido e sempre se apresenta com estequiometria definida.

Alguns hidratos cristalinos podem perder água de cristalização quando mantidos em ambiente completamente seco (fenômeno de eflorescência dos cristais), enquanto que outros podem retirar água de um ambiente úmido (fenômeno de deliquescência dos cristais).

Como exemplos de cristais hidratados cita-se: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $CaSO_4$ $2H_2O$, $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$, etc.

A relação entre a umidade e o conteúdo de água num hidrato é mostrada pelo diagrama pressão de vapor da água *versus* composição do sólido, para o cloreto de bário (Fig. 8.1), a 25°C, em um sistema fechado.

Quando o cloreto de bário anidro é colocado em equilíbrio com uma atmosfera seca, a pressão de vapor da água é zero ($P_vH_2O = 0$). O sal se manterá sob esta forma (estável) até um certo limite de umidade. Adicionando-se água ao sistema, de modo que a pressão de vapor da água ultrapasse este limite, uma certa quantidade de monohidrato começará a se formar, e o seguinte equilíbrio é estabelecido:

$$H_2O_{(vapor)} + BaCl_{2(s)} \rightleftharpoons BaCl_2 \cdot H_2O_{(s)}$$

Enquanto não for atingida uma porcentagem molar de água de 50%, toda água adicionada será utilizada para transformar o sal anidro no monohidrato, permanecendo válida a equação acima descrita. Enquanto este equilíbrio exis-

tir, a pressão de vapor da água independerá das quantidades relativas dos dois compostos. Quando a porcentagem molar de água atingir o valor de 50%, qualquer excesso servirá para aumentar sua pressão de vapor no ambiente, desde que P_vH_2O seja menor que 6 mmHg. Até P_vH_2O = 6 mmHg o monohidrato é estável.

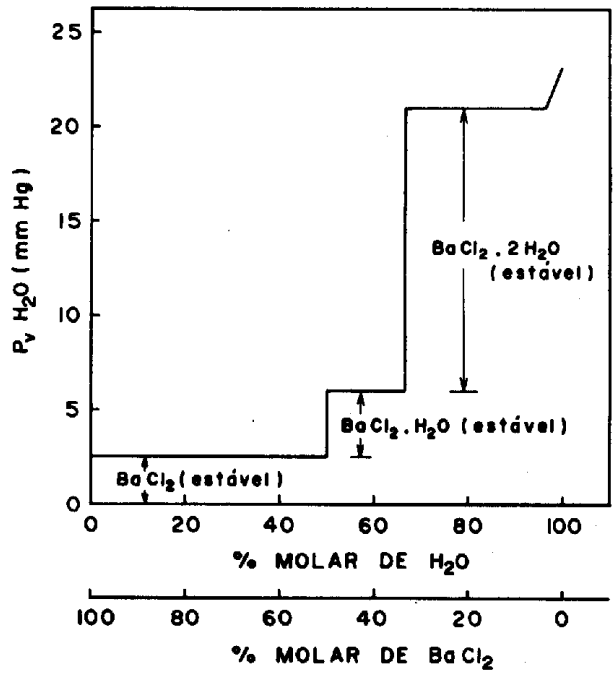


Figura 8.1 – Relação entre a pressão de vapor e o conteúdo de água para o $BaCl_2$ e seus hidratos estáveis, a 25°C.

Aumentando-se a quantidade de água no ambiente acima deste valor, observa-se a formação de um novo composto, o dihidrato. O equilíbrio que deve ser agora considerado é:

$$H_2O_{(vapor)} + BaCl_2 \cdot H_2O_{(s)} \rightleftarrows BaCl_2 \cdot 2H_2O_{(s)}.$$

Com este novo equilíbrio tudo se passa de modo análogo ao anterior. Quando a porcentagem molar da água atingir o valor de 66,7% todo o monohidrato foi transformado em dihidrato. Nesse ponto, aumentando-se a quantidade de água no ambiente, a pressão de vapor da água aumenta, mas o dihidrato se manterá estável, desde que P_vH_2O não ultrapasse a 21 mmHg. Quando a porcentagem molar da água exceder a sua razão molar no dihidrato (66,7%), este começará a se dissolver, formando uma solução saturada, segundo o equilíbrio:

$$H_2O_{(vapor)} + BaCl_2 \cdot 2H_2O_{(s)} \rightleftarrows BaCl_2 \cdot 2H_2O_{(\text{solução sat.})},$$

pois, neste caso, outros hidratos não são formados.

Até que uma porcentagem molar de H_2O igual a 97% seja atingida, este é o equilíbrio válido e a P_vH_2O permanecerá constante. Adicionando-se água suficiente para que este valor seja ultrapassado, não mais existirá uma solução saturada no sistema, mas sim uma solução verdadeira de $BaCl_2$ em H_2O. A pressão de vapor da água aumenta continuamente, aproximando-se do valor 100% (diluição infinita).

O comportamento dos hidratos sob várias condições atmosféricas podem também ser previstas através de tais diagramas.

No caso de $BaCl_2$, o diagrama descrito indica que o dihidrato é a forma estável do $BaCl_2$ a 25°C, quando a pressão do vapor da água em seu ambiente estiver entre 6 e 21 mmHg, o que corresponde a um intervalo de umidade relativa de 25 a 88%.

Analogamente, fazendo-se um raciocínio inverso, mostra-se que uma solução aquosa de $BaCl_2$, ao ser evaporada, sob estas mesmas condições, produz somente cristais de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Em geral, a pressão de vapor da água em equilíbrio com um hidrato aumenta com a temperatura. Assim sendo, em temperaturas maiores que 25°C, o mesmo tipo de diagrama da Fig. 8.1 é observado, mas as linhas horizontais mostram-se deslocadas para valores mais altos na escala de pressão de vapor da água.

Procedimento

Lavar e secar um pesafiltro. A secagem deve ser feita em estufa, por 1 hora, a 105-110°C. Após o seu resfriamento num dessecador, até que a temperatura ambiente seja atingida, deve-se pesar o mesmo, vazio (incluindo a tampa). Repetir este procedimento de aquecimento, resfriamento e pesagem, até haver uma concordância de 0,2 mg entre as pesagens. A seguir, introduz-se uma quantidade aproximada de 1,5 g (anotar até ± 0,1 mg) $BaCl_2$ na forma de dihidrato no pesafiltro e procede-se nova pesagem do sistema. Aquece-se a amostra na estufa por 90 minutos a 105° - 110°C, deixa-se o sistema resfriar no dessecador por 20 - 30 minutos e pesa-se novamente, anotando o resultado. Repete-se este procedimento até que pesos constantes[1,2] sejam obtidos. Calcular a porcentagem de água perdida pela amostra usando a equação

$$\% \ H_2O = \frac{\text{quantidade de água perdida}}{\text{peso da amostra (g)}} \times 100.$$

Calcular também o número de moles de água perdido, por mol de $BaCl_2$, durante o aquecimento a 105 - 110°C.

Comentários

(1) Durante esta experiência, todas as pesagens deverão ser feitas em balança analítica e os pesos anotados com quatro casas depois da vírgula.

(2) Durante o trabalho, não tocar o pesafiltro com as mãos. Quando das transferências estufa/dessecador/balança e vice-versa, usar pinça ou tira de papel para segurar o pesafiltro. Ao tocá-lo com as mãos, seu peso poderá alterar-se.

B. CALIBRAÇÃO DE UMA PIPETA

A pipeta é geralmente utilizada em experiências que requeiram um instrumento para transferência de um volume conhecido de um líquido. Como estes volumes devem ser precisos, a pipeta deve ser aferida com, no máximo, um erro relativo de 1‰ entre as calibrações. Para uma pipeta de 25,00 ml, o desvio máximo aceitável é de ± 0,02 ml.

Procedimento

A aferição da pipeta é feita pela pesagem da quantidade de água que dela é escoada.

Antes de ser lavada e secada para sua calibração é necessário que o seu tempo de escoamento seja observado. Para uma pipeta de 25,00 ml este tempo deve ser de 25 segundos, aproximadamente[(1)].

Se o escoamento for muito rápido, o diâmetro da abertura da ponta da pipeta deve ser diminuído convenientemente na chama de um bico de bunsen e se for muito lento, torna-se necessário aumentá-lo (lixar levemente a ponta), até que o tempo requerido seja obtido.

Durante o acerto do tempo de escoamento deixa-se na sala das balanças um frasco contendo água destilada para que entre em equilíbrio térmico com o ambiente.

Pesa-se um *erlenmeyer* de 100 ml, o qual deverá estar seco, e pipeta-se convenientemente a água em equilíbrio térmico com o ambiente, transferindo-a para o *erlenmeyer*, que após esta operação é novamente pesado. Por diferença das pesagens tem-se a massa da água escoada pela pipeta.

Repete-se este procedimento mais duas vezes.

Mede-se a temperatura da água usada na calibração e verifica-se o valor tabelado da sua densidade, nesta temperatura. Se necessário, interpolar os valores da densidade (vide apêndice I).

Conhecendo-se a massa de água escoada e a sua densidade na temperatura da experiência, calcula-se o volume da pipeta através da equação $d = m/V$.

Em trabalhos que requeiram muita precisão, as pesagens devem ser corrigidas com respeito ao empuxo do ar.

Comentários

(1) O tempo de escoamento para qualquer pipeta de transferência deve ser tal que o escoamento livre do líquido não ultrapasse um minuto e não seja inferior aos seguintes valores para os volumes especificados:

Tempo mínimo de escoamento para pipetas

capacidade (ml)	5	10	25	50	100	200
tempo (segundos)	15	20	25	30	40	50

Neste intervalo de tempo o escoamento é mais uniforme, pois o líquido aderido nas paredes internas da pipeta tem uma velocidade de escoamento aproximadamente igual a do menisco. Além disso, este tempo foi calculado de modo que houvesse reprodutibilidade na quantidade de líquido retido na ponta da pipeta, após a sua utilização. Um escoamento muito rápido pode levar a resultados não reprodutíveis, enquanto que um escoamento muito lento tem como um único incoveniente, o tempo excessivo necessário para uma operação de transferência do líquido.

C. GRAVIMETRIA

Na precipitação convencional, a solução que contém a substância a ser analisada é mantida sob agitação enquanto o reagente precipitante é adicionado lentamente. Mesmo com essa precaução ainda ocorrem zonas de altas concentrações locais, que provocam o aparecimento de inúmeros cristais de pequeno tamanho, de difícil filtração. É necessário então que o precipitado assim obtido seja submetido a um processo de digestão, de modo a obter-se cristais maiores. Através desse procedimento, frequentemente, o produto obtido não se apresenta puro, devido a oclusão de substâncias estranhas que dificilmente são removidas.

Por outro lado, existe uma outra técnica da precipitação, chamada precipitação de uma solução homogênea (PSH)[*], que utiliza reações cineticamente lentas, em uma mistura homogênea, que produzem um aumento gradual na concentração do reagente precipitante. Com este procedimento são formados

[*] Vide p. 38

inicialmente um menor número de núcleos que o gerado pelo procedimento convencional, levando à formação de cristais maiores e mais perfeitos e de produtos mais puros que os obtidos pelo processo de precipitação convencional.

1. ANÁLISE GRAVIMÉTRICA CONVENCIONAL

1.1 Determinação de ferro

O método baseia-se na precipitação dos íons de ferro (III) com hidróxido de amônio:

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_{3\,(s)}$$

ou

$$Fe(H_2O)_6^{3+} + 3NH_3 \rightleftarrows Fe(H_2O)_3 \cdot (OH)_{3\,(s)} + 3NH_4^+$$

onde

$$[Fe^{3+}]\,[OH^-]^3 \cong 10^{-36}.$$

O hidróxido de ferro obtido é calcinado ao seu respectivo óxido:

$$2Fe(OH)_{3\,(s)} \xrightarrow[\triangle]{} Fe_2O_{3\,(s)} + 3H_2O$$

ou

$$2Fe(H_2O)_3 \cdot (OH)_{3\,(s)} \xrightarrow[\triangle]{} Fe_2O_{3\,(s)} + 9H_2O.$$

Pesando-se o óxido férrico pode-se calcular a concentração de ferro na amostra.

Na precipitação de Fe^{3+} com amônia (hidróxido de amônio) devem estar ausentes os íons Al^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Cr^{3+}, AsO_4^{3-} e PO_4^{3-}, porque estas espécies precipitam juntamente com o $Fe(OH)_3$. Outras substâncias também interferem reagindo com os íons Fe^{3+}, complexando-os e evitando a precipitação quantitativa do hidróxido. Tais interferentes são: citratos, tartaratos, salicilatos, pirofosfatos, fluoretos, glicerina, açúcares etc. Como o meio precipitante contém NH_4Cl e NH_4OH em excesso, os íons Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} e Mn^{2+} não interferem na análise porque os K_s^0 dos seus respectivos hidróxidos não são atingidos nestas condições. Os íons Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} e Zn^{2+} também não interferem porque formam amin-complexos, solúveis. Porém, apesar de não precipitarem com amônia, estes íons podem se tornar interferentes se forem adsorvidos pela grande superfície específica do hidróxido de ferro, ou ainda pela precipitação parcial de carbonatos de bário, estrôncio e cálcio, devido à absorção de CO_2 pela solução amoniacal, que é o meio de precipitação. Para evitar estes interferentes, absorvidos e/ou parcialmente precipitados como carbonatos, faz-se uma purificação do hidróxido de ferro através de várias reprecipitações.

O mesmo procedimento usado na determinação gravimétrica de ferro pode ser também utilizado na determinação de Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+} e Mn^{4+}, se bem que Cr^{3+} e Mn^{4+} sejam raramente determinados por este método(*). Quando o resíduo final, R_2O_3, é composto pelos óxidos de alumínio, ferro, titânio, crômio e manganês (Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, Cr_2O_3 e Mn_3O_4), determina-se isoladamente os teores de ferro, titânio, crômio e manganês no resíduo através de outros procedimentos analíticos (volumetria ou espectrofotometria) e, por diferença, calcula-se o teor de alumínio. O ferro pode ser também determinado volumetricamente com MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ ou Ce^{4+}.

Procedimento

A solução original é diluída a 100,0 ml em um balão volumétrico e homogeneizada. Duas alíquotas de 25,00 ml da amostra são pipetadas e, cada uma delas, transferida para um béquer de 400 ml. Para cada alíquota procede-se da seguinte maneira: dilui-se a 125 ml com água destilada e adiciona-se 2 ml de HCl concentrado(1) e 1 a 2 ml de uma solução de H_2O_2 3%(2). Aquece-se a solução resultante a cerca de 70°C, adiciona-se 3 g de NH_4NO_3(3), leva-se o sistema até quase a ebulição e adiciona-se, lentamente e sob agitação, cerca de 60 ml de solução de NH_4OH 1:3(4) (ou um volume suficiente para ter-se um ligeiro excesso de base, verificado pelo odor característico do vapor sobre o líquido). Ferve-se a mistura por um minuto(5) e em seguida deixa-se depositar o precipitado.

Filtra-se a solução ainda quente, transferindo-se para o filtro, inicialmente o líquido sobrenadante e, finalmente, o precipitado(6). Lava-se o béquer e o precipitado com pequenas porções de uma solução quente de NH_4NO_3 a 1% contendo algumas gotas de NH_4OH para garantir que a solução de lavagem esteja alcalina(7). Usa-se cerca de 200 ml da solução de lavagem para cada alíquota (para se considerar o precipitado bem lavado, o filtrado não deve dar prova positiva de cloreto).

Coloca-se o papel de filtro com o precipitado num cadinho de porcelana previamente aferido e calcina-se o hidróxido em mufla, inicialmente com a porta

---

(*)O crômio não é determinado convenientemente por este método porque durante a calcinação do hidróxido na presença de ar, ocorre a formação de pequenas quantidades de $Cr_2(CrO_4)_3$ tornando o resultado impreciso.
Na determinação gravimétrica do manganês o íon Mn^{2+} é oxidado com bromo ou água oxigenada, e depois de precipitado e calcinado é pesado na forma de Mn_3O_4. Este óxido entretanto possui composição indefinida, implicando erro na análise.

ligeiramente aberta para queimar o papel de filtro sob boas condições oxidantes[8] e, após atingir 600°C, com a porta fechada. Deixa-se o forno atingir a marca de 1 000°C[9] e calcina-se o sistema cadinho/amostra nesta temperatura por 30 minutos. Decorrido este tempo o cadinho é retirado do forno, resfriado em dessecador por uma hora e, em seguida, pesado. Pela diferença entre a pesagem do cadinho cheio e vazio tem-se o peso de Fe_2O_3 proveniente dos 25,00 ml de solução tomados inicialmente. Com estes dados calcula-se o teor (em g/l) de ferro ou de Fe_2O_3 nesta solução. Se X é a massa de Fe_2O_3 obtida no final da análise, pode-se escrever que

$$C_{Fe_2O_3}(g/l) = \frac{X \times 1\,000}{25{,}00}$$

Comentários

(1) Adiciona-se HCl para evitar que durante o aquecimento da amostra haja uma hidrólise parcial prematura dos íons ferro, cujo produto, neste caso, ficaria aderido nas paredes do béquer e seria de díficil remoção.

(2) A adição de H_2O_2 tem a função de oxidar os íons Fe^{2+} que porventura existam na solução, garantindo que na precipitação ocorra somente a formação de $Fe(OH)_3$ e não de uma mistura de $Fe(OH)_3$ e $Fe(OH)_2$. Para esta finalidade pode-se usar também HNO_3 ou Br_2.

(3) O precipitado forma uma fase dispersa (colóide), que coagula quando aquecida em presença de um eletrólito (NH_4NO_3), resultando em uma massa gelatinosa marrom-avermelhada que fica em suspensão (colóide floculado). O precipitado gelatinoso tem a tendência de absorver os íons presentes na solução. São absorvidos inicialmente íons OH^- (o precipitado adquire carga negativa) e, em seguida, cátions. Os íons divalentes são mais absorvidos que os monovalentes, porém, havendo excesso de íons NH_4^+ em solução, este é absorvido preferencialmente fazendo com que a absorção de outros íons (interferentes) seja mínima. O NH_4NO_3 retido junto ao precipitado é volatilizado na fase de calcinação.

(4) Se NaOH for usado para promover a precipitação de $Fe(OH)_3$, os íons metálicos interferentes podem ser mais fortemente absorvidos do que quando se usa NH_4OH. Entretanto o NH_4OH utilizado deve ser filtrado para eliminar a sílica eventualmente presente em solução, proveniente do ataque alcalino ao frasco de vidro em que a amônia normalmente é acondicionada.

(5) Precipitados gelatinosos não requerem longo tempo de digestão para uma precipitação boa e completa, sendo suficiente, no caso, um minuto de fervura. Um aquecimento mais prolongado seria contraproducente, pois haveria maior possibilidade de contaminação por absorção. Como a solubilidade de $Fe(OH)_3$ é muito pequena pode-se efetuar a precipitação e lavagem à quente, sem nenhum perigo de perdas, o que é uma vantagem, pois nessas condições de temperatura os sais interferentes solúveis são eliminados mais facilmente.

(6) Filtra-se o precipitado por decantação para se evitar formação de canais, que, se ocorressem, fariam com que a lavagem subseqüente do precipitado fosse deficiente. A filtração é feita em funil com papel de filtro de filtração rápida (faixa preta no caso de papel marca SS, ou ainda Whatman nº 41) e por gravidade, não se recomendando uso de sucção, pois partículas de gel penetrariam nos poros de filtros médios entupindo-os e provocando uma filtração muito lenta. Recomenda-se que a quantidade da mistura a ser filtrada não ultrapasse a 3/4 da altura total do papel de filtro.

(7) Usa-se solução de NH_4NO_3 como água de lavagem para evitar peptização (passagem do precipitado para o estado coloidal, o qual atravessa o filtro) do gel coagulado. Como a solução de nitrato de amônio tem caráter ácido, devido a hidrólise dos íons NH_4^+, esta deve ser neutralizada e ligeiramente alcalinizada com algumas gotas de NH_4OH, para evitar a solubilização parcial do hidróxido de ferro no processo de lavagem. Esta solução deve estar quente para que a lavagem seja mais rápida. Não se deve usar NH_4Cl, pois na calcinação poderia haver perda de ferro na forma de $FeCl_3$, que a 1 000°C pode ser parcialmente volatilizado (com Al_2O_3 não ocorre esta reação). Daí a necessidade de se lavar o precipitado até ausência de cloretos.

$$Fe_2O_{3\,(s)} + 6NH_4Cl \xrightarrow[\Delta]{} 2FeCl_3^{\uparrow} + 6NH_3 + 3H_2O.$$

(8) Como o óxido de ferro é reduzido ao óxido magnético, Fe_3O_4, pela ação do carbono ou dos gases redutores provenientes da queima do papel de filtro, é necessário manter um livre acesso de ar durante a calcinação do $Fe(OH)_3$ (o Fe_3O_4, por ser mais estável, não pode ser transformado em Fe_2O_3). Se não forem tomados os devidos cuidados com as condições oxidantes na queima do papel, pode-se ter outras reduções indesejáveis, tal como:

$$Fe_2O_{3\,(s)} + 3C \xrightarrow[\Delta]{} 2Fe^{\circ} + 3CO.$$

(9) O Fe_2O_3 torna-se completamente anidro pelo aquecimento a 1 000°C, mas o Al_2O_3 requer temperaturas mais elevadas.

$$2Fe(H_2O)_3 \cdot (OH)_{3\,(s)} \xrightarrow[\Delta]{} Fe_2O_{3\,(s)} + 9H_2O.$$

1.2 Determinação de sulfato

O método baseia-se na precipitação dos íons sulfato com cloreto de bário:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows BaSO_{4(s)}.$$

Solubilidade: 0,3 mg $BaSO_4$/100 ml H_2O (26°C).

O produto obtido é secado a 110°C e em seguida pesado, calculando-se daí a concentração de sulfato na amostra.

Várias substâncias são coprecipitadas, provocando erro na determinação de sulfato. Por exemplo, a coprecipitação de $BaCl_2$ conduz a resultado mais alto que o esperado, enquanto a coprecipitação de $Ba(HSO_4)_2$ leva a um resultado mais baixo (o mesmo fato ocorre quando $Fe_2(SO_4)$ ou $Fe(HSO_4)_3$ coprecipitam, pois durante a calcinação verifica-se a volatilização de H_2SO_4).

Não se pode empregar reprecipitações sucessivas para a obtenção de um precipitado mais puro de $BaSO_4$, porque não se tem um solvente adequado para dissolução deste composto. A melhor maneira de evitar a contaminação por coprecipitação é remover, *a priori*, as substâncias interferentes, através de uma precipitação, complexação ou qualquer outra transformação química adequada. Assim, os íons Fe^{3+} que são extensamente coprecipitados, geralmente como sulfato básico, podem ser eliminados por meio de uma precipitação prévia na forma de $Fe(OH)_3$ ou pela redução a Fe^{2+}, que não causam maiores problemas.

Também íons de Cr^{3+} e Al^{3+} são coprecipitados, ainda que em pequenas quantidades. A presença de Cr^{3+} deve ser evitada porque forma um complexo solúvel com sulfato, $[Cr(SO_4)_2]^-$.

Íons NO_3^- e ClO_3^- interferem, mesmo em baixas concentrações, sendo coprecipitados na forma de sais de bário. Esta coprecipitação é minimizada usando-se pequeno excesso de bário na precipitação do sulfato. Neste caso, em que a tendência a coprecipitar é grande, a digestão do precipitado é recomendável.

De um modo geral, adicionando-se a solução de sulfato à solução de bário os erros devidos a coprecipitação de cátions diminuem, mas os devidos a ânions aumentam.

Na prática utiliza-se este procedimento para determinação de bário, sulfato e compostos de enxofre que podem ser quantitativamente oxidados a sulfato. Assim, por exemplo, pode-se determinar o teor de enxofre em compostos orgânicos oxidando-os a sulfato por fusão com peróxido de sódio em ampola de Parr ou pelo tratamento com HNO_3 fumegante em tubo fechado, procedendo-se depois à precipitação com cloreto de bário.

Chumbo e estrôncio podem ser determinado de maneira análoga a do bário, precipitando-os na forma de sulfato. Porém, como nestes casos a solubi-

lidade é maior, deve-se tomar precauções especiais no sentido de reduzi-la, o que se consegue, no caso do $SrSO_4$, pela adição de álcool à solução.

solubilidade do $PbSO_4$:1,4 mg/100 ml H_2O (26°C)

solubilidade do $SrSO_4$:15,4 mg/100 ml H_2O (26°C)

Não se recomenda o método gravimétrico para padronização de H_2SO_4 por causa dos erros devidos à coprecipitação.

Procedimento

A solução original é diluída a 100,0 ml num balão volumétrico, com água destilada. Homogeneiza-se a solução e pipeta-se duas amostras de 25,00 ml, colocando-as em béqueres de 400 ml e dilui-se as alíquotas em seguida com 200 ml com água destilada. Adiciona-se ao frasco 1 ml de HCl 1 :1[2], aquece-se a solução à ebulição[3] e adiciona-se, gotejando rapidamente, 100 ml de solução quente de $BaCl_2$ 1%, através de um tubo capilar (ou pipeta, ou bureta)[4]. Durante a adição do cloreto de bário, a agitação deve ser constante. Deixa-se o precipitado depositar por 1 ou 2 minutos e testa-se o líquido sobrenadante com gotas de cloreto de bário 1% para verificar se a precipitação foi completa. Caso ainda ocorra a formação de precipitado, adiciona-se lentamente 3 ml de reagente, espera-se depositar e testa-se novamente, repetindo-se essa operação até se ter presente no meio um excesso de cloreto de bário[5]. Deixa-se a mistura em banho-maria por uma hora e depois em repouso por 12 horas para haver digestão do precipitado[6], filtrando-se a seguir em *gooch* de porcelana com camada filtrante de amianto previamente aferido. Lava-se o precipitado com água quente[7] (100 ml) em pequenas porções e depois com álcool. Seca-se em estufa[8] a 110°C por 2 horas, deixa-se em dessecador por 1 hora e pesa-se, calculando-se a porcentagem de sulfato na amostra.

Sendo X a massa do $BaSO_4$ proveniente da precipitação do sulfato contido no volume da pipeta utilizada para a tomada da alíquota (25,00 ml), tem-se

$$C_{SO_4^{2-}}\ (g/l) = \frac{X \times 1\,000 \times 96{,}06}{25{,}00 \times 233{,}40},$$

onde 96,06 = fórmula - grama de SO_4^{2-},
233,40 = fórmula - grama do $BaSO_4$.

Comentários

(1) Precipitação de $BaSO_4$ em soluções concentradas e frias dão produtos muito finos, que passam através do filtro. Entretanto é possível obter-se um

produto filtrável se o precipitado é obtido a partir de soluções diluídas e à quente, após ser deixado um certo período de tempo em digestão.

(2) Usa-se HCl para se evitar uma possível precipitação de íons interferentes, como fosfato, cromato e carbonato de bário. No entanto, um excesso de ácido deve ser evitado, pois a solubilidade do $BaSO_4$ aumenta com o aumento da acidez do meio, por causa da formação de HSO_4^-.

(3) A supersaturação é menor em altas temperaturas.

(4) A velocidade de adição do reagente afeta a filtrabilidade do precipitado de $BaSO_4$ e a extensão em que vários íons estranhos são coprecipitados.

(5) Deve-se ter excesso de reagente para que a reação seja quantitativa, pois a solubilidade do $BaSO_4$ diminui pelo excesso de íons Ba^{2+}.

(6) Como há tendências de coprecipitar íons estranhos, a digestão é recomendável (no mínimo 1 hora).

(7) Deve-se filtrar e lavar o precipitado de $BaSO_4$ à quente, pois a velocidade de filtração é maior (principalmente quando se usa papel de filtro) e a perda por solubilidade não é significativa.

(8) Quando se usa papel de filtro na filtração, deve-se calcinar o precipitado a 900°C em mufla. Neste caso deve-se ter cuidado para que não ocorra a redução, pelo carbono, do sulfato de bário a sulfeto de bário. Se isto acontecer pode-se recobrar o material reduzido, adicionando-se 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado e calcinando-se novamente o sistema.

1.3 Determinação de cloreto

O método baseia-se na precipitação dos íons cloreto com nitrato de prata

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl_{(s)}.$$

Solubilidade: 0,2 mg AgCl/100 ml H_2O (26°C).

O produto obtido é seco a 110°C e pesado, calculando-se daí a concentração de cloreto na amostra.

O AgCl precipitado não apresenta grande tendência em ocluir sais e portanto a presença de substâncias estranhas não causam erro significativo na análise, principalmente quando a precipitação é efetuada adicionando-se a solução de prata à solução de cloreto. A causa de erro mais séria é a lavagem deficiente do precipitado.

Os íons brometo, iodeto, tiocianato e sulfeto interferem, pois formam com prata, em meio nítrico, precipitados insolúveis. A interferência de sulfeto é contornada eliminando-o da solução através de uma fervura prévia da solução ácida. Interferem também os íons de mercúrio (I) e chumbo (II), que formam precipitados insolúveis com cloreto. Certas espécies químicas, tais como NH_3 e CN^- não interferem neste método porque a precipitação é feita em meio ácido. A própria acidez do meio também evita a interferência de ânions de ácidos fracos como acetato, carbonato, fosfato, arseniato e oxalato, que reagiriam com prata em meio neutro. Íons que se hidrolisam facilmente, como por exemplo, Bi(III), Sb(III) e Sn(IV), ou íons que formam complexos estáveis com cloreto (exemplo, Hg(II)), causam interferências sérias e por isso devem ser removidos da solução antes de se efetuar a precipitação da prata.

Este método é utilizado para determinação de prata, cloreto, brometo, iodeto e tiocianato. No entanto, como a coprecipitação de substâncias estranhas juntamente com o AgI pode provocar erros sérios, invalidando os resultados obtidos, não se utiliza este procedimento para a determinação de iodeto, ainda mais que este íon se oxida muito facilmente.

Outras formas oxidadas do elemento cloro podem ser determinadas por este procedimento, após uma redução prévia a cloreto. Assim, pode-se determinar gravimetricamente cloro (Cl_2), hipoclorito (ClO^-), clorito (ClO_2^-), clorato (ClO_3^-) e perclorato (ClO_4^-), reduzindo-os antes a cloreto com nitrito (NO_2^-).

Por outro lado, haletos orgânicos são também analisados por este método após serem convertidos em haletos inorgânicos através de um aquecimento com HNO_3 fumegante em tubo fechado (Método de Carins), ou por fusão com Na_2O_2.

Uma outra aplicação deste procedimento é na determinação de carbonato, fosfato, cromato e arseniato que formam sais insolúveis com prata em meio neutro, mas são solúveis em meio ácido. O sal é precipitado com íons prata em meio neutro, em seguida é filtrado, lavado e, posteriormente, dissolvido com ácido nítrico, após o que a prata é finalmente reprecipitada com cloreto em meio ácido e determinada como AgCl.

Procedimento

A solução original é diluída a 100,0 ml num balão volumétrico. Pipeta-se desta solução duas amostras de 25,00 ml transferindo-as para béqueres de 400 ml e procede-se da seguinte maneira com cada uma delas: dilui-se a 200 ml e acidula-se com 1 ml de HNO_3 1:1[(1)] (a água destilada e o HNO_3 usados deverão ser testados com $AgNO_3$ para assegurar a ausência de cloreto). Precipita-se o AgCl pela adição lenta, com agitação, de um ligeiro excesso de solução

de $AgNO_3$ (0,8 g de $AgNO_3$ em 20 ml H_2O) a frio[2]. A precipitação e as operações sucessivas devem ser feitas em ausência de luz[3]. Após a adição da solução de $AgNO_3$, aquece-se a suspensão quase a ebulição, agitando-a durante um ou dois minutos[4] para ajudar a coagulação do precipitado. Remove-se o béquer do fogo e deixa-se o precipitado depositar.

Testa-se a completa precipitação do cloreto pela adição de poucas gotas de solução de $AgNO_3$ no líquido sobrenadante. Se não ocorrer a formação de precipitados, deixa-se o béquer no escuro em repouso por 1 ou 2 horas antes de filtrar.

Antes de se transferir o precipitado para um cadinho de *gooch* aferido, lava-se o AgCl duas ou três vezes, por decantação[5], com HNO_3 0,01 *M* a frio[6]. Procede-se a filtração e remove-se as últimas partículas de AgCl com o "policial"(*) e lava-se o precipitado retido no *gooch* com HNO_3 0,01 *M* (adicionado em pequenas porções) até que alguns poucos mililitros da água de lavagem, coletada num tubo, não se apresente turva quando testada com uma gota de HCl 0,1 *M*. Finalmente, lava-se o precipitado com 1 ou 2 porções de água para remover a maior parte do HNO_3, coloca-se o *gooch* 1 hora na estufa a 110°C[7], 1 hora no dessecador e pesa-se. Com o peso do AgCl obtido, calcula-se a porcentagem de cloreto na amostra.

Sendo X a massa de AgCl proveniente da precipitação do cloreto contido no volume da pipeta utilizada na tomada da alíquota (25,00 ml), tem-se:

$$C_{Cl^-}\ (g/l) = \frac{X \times 1\,000 \times 35{,}45}{25{,}00 \times 143{,}32},$$

onde

35,45 = peso atômico do cloro
143,32 = fórmula-grama de AgCl.

Comentários

(1) O HNO_3 favorece a formação de um precipitado mais facilmente filtrável e evita precipitações de óxido, carbonato ou fosfato de prata.

(2) Não se deve aquecer a solução antes dos íons Ag^+ serem adicionados para não se perder o HCl por evaporação.

(3) O AgCl se desproporciona pela ação da luz

$$2AgCl_{(s)} \rightleftarrows 2Ag^\circ + Cl_2.$$

(*) Barra de vidro recoberta por um tubo de borracha em uma de sua extremidade (vide figura 7.21(e))

Para se evitar esta reação indesejável deve-se recobrir exteriormente o béquer e o vidro de relógio com papel preto. Quando a redução se dá antes da filtração do precipitado, tem-se um erro positivo, pois o Cl_2 proveniente da reação de desproporcionamento se combina com os íons Ag^+ em excesso e volta a formar AgCl que fica misturado com a prata metálica formada na decomposição do precipitado. Quando o desproporcionamento do precipitado se dá após a filtração, o cloro produzido volatiliza-se (não se tem íons Ag^+ disponíveis para reagir com o gás), gerando um erro negativo.

(4) Agitação e alta temperatura ajuda a coagulação do precipitado que inicialmente se encontra no estado coloidal.

(5) Filtra-se por decantação por ser mais efetiva a lavagem do precipitado no béquer, devido aos seus flocos.

(6) O HNO_3 0,01 *M* é usado para retirar o excesso de íons Ag^+ que ficam absorvidos no precipitado e também para evitar a peptização do AgCl, que ocorre se este sal for lavado com água pura. O HNO_3 é facilmente eliminado durante a secagem do precipitado.

(7) O AgCl funde a 440°C, com redução na presença de substâncias orgânicas (havendo volatilização parcial). Deve-se fazer um aquecimento gradual para que não ocorra uma rápida contração do sólido, aprisionando moléculas de água no seu interior.

2. ANÁLISE GRAVIMÉTRICA POR PRECIPITAÇÃO A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO HOMOGÊNEA

2.1 Determinação de chumbo

O método baseia-se na precipitação dos íons de chumbo (II) com íons cromato

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftarrows PbCrO_{4(s)}.$$

O reagente precipitante é gerado uniforme e lentamente na solução. Isto é feito em solução ligeiramente ácida e quente contendo íons de Cr^{3+} e BrO_3^-.

$$5Cr^{3+} + 3BrO_3^- + 11H_2O \rightleftarrows 5HCrO_4^- + 3/2\ Br_2 + 17H^+$$

$$\uparrow\downarrow$$

$$5H^+$$

$$+$$

$$5CrO_4^{2-}$$

Através da técnica de precipitação de solução homogênea (PSH) introduz-se íons de crômio (VI) na solução com uma velocidade menor do que aquela verificada por adição direta de cromato.

Procedimento

A solução original é diluída a 100,0 ml num balão volumétrico, com água destilada. Homogeneiza-se e pipeta-se duas amostras de 25,00 ml, colocando-as em béqueres de 250 ml. A seguir, junta-se 20 ml de solução 0,1 *M* de nitrato de crômio (III) e 20 ml de solução 0,2 *M* de bromato de potássio e aquece-se o sistema até próximo do ponto de ebulição, observando-se a gradual formação e crescimento do precipitado(1). Quando a solução estiver límpida e amarela deixa-se esfriar e filtra-se em cadinho de vidro de placa porosa(2), previamente seco e aferido. Lava-se com porções pequenas (5 ml) de água destilada e seca-se na estufa a 110°C, até peso constante. Calcula-se daí o teor de Pb(II) na amostra original.

Sendo X a massa do $PbCrO_4$ proveniente da precipitação do chumbo contido no volume da pipeta utilizada para a tomada da alíquota (25,00 ml) tem-se, então, que

$$C_{Pb^{2+}}\ (g/l) = \frac{X \times 1\,000 \times 207{,}19}{25{,}00 \times 323{,}19}\ ,$$

onde

207,19 = peso atômico do Pb
323,19 = fórmula-grama do $PbCrO_4$.

Comentários

(1) Na precipitação convencional há a produção de um precipitado amarelo que passa para alaranjado com a digestão. Forma-se uma suspensão coloidal que coagula e adere nas paredes do recipiente de precipitação, sendo difícil sua transferência. Por outro lado, através do método da PSH tem-se a produção de um precipitado laranja-escuro constituído de cristais grandes em forma de agulha, que é fácil de ser transferido.

Para fins comparativos, em paralelo ao procedimento da PSH, pode-se fazer uma precipitação convencional em um tubo de ensaio. Adiciona-se à 1 ml de solução de Pb(II) colocada no tubo, 1 ml de solução 0,1 *M* de dicromato de potássio. Aquece-se suavemente até que o precipitado formado assente e a solução fique límpida e amarela, indicando excesso de Cr(VI).

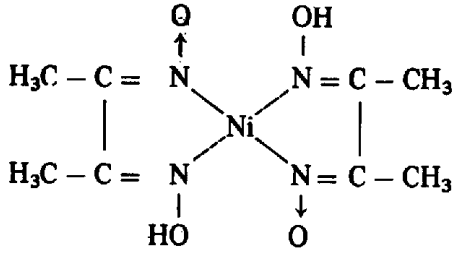
(2) O cadinho de vidro de placa porosa utilizado pode ser lavado com solução de HCl *6M* e, em seguida, com água destilada.

2.2 Determinação de níquel

O método baseia-se na precipitação dos íons níquel (II) com o composto orgânico dimetilglioxima, num intervalo de pH entre 5 e 9.

$$Ni^{2+} + 2C_4H_6(NOH)_2 \rightleftarrows Ni[C_4H_6(NOH)(NO)]_2 + 2H^+.$$

O níquel desloca um próton de um grupo oxima (NOH) em cada molécula de dimetilglioxima, mas é complexado através dos pares de elétrons dos quatro nitrogênios e não com os elétrons do oxigênio.



Ajusta-se o pH entre 2 e 3, onde nenhuma precipitação ocorre e a seguir aumenta-se gradualmente o pH para se obter uma precipitação lenta e homogênea, o que se consegue gerando-se amônia homogeneamente pela hidrólise da uréia a quente:

$$NH_2 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - NH_2 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{} 2NH_3 + CO_2.$$

Os íons de Fe (III), Al (III) e Cr (III) interferem neste procedimento porque seus hidróxidos precipitam neste meio, mas esta interferência é evitada adicionando-se citrato ou tartarato que formam complexos solúveis com os referidos íons. A interferência de manganês é evitada adicionando-se cloreto de hidroxilamina que mantém o manganês no estado divalente. Devem ainda estar ausentes os íons de Pd (II), Fe (II) e Au (III) bem como os elementos do grupo do H_2S.

Procedimento

A solução original é diluída a 100,0 ml num balão volumétrico, com água destilada[1]. Pipetam-se duas alíquotas de 25,00 ml, colocando-as em béqueres de 400 ml, dilui-se a 200 ml com água destilada e adiciona-se 1 a 5 gotas de HCl concentrado para que o pH fique entre 2 a 3. Aquece-se entre 80 - 85°C e adiciona-se 20 g de uréia a cada amostra. Em seguida adiciona-se 50 ml de uma solução 1% de dimetilglioxima (em 1-propanol), aquecida até $T = 60°C$, a cada solução. Cobre-se cada béquer com vidro de relógio e aquece-se aproximadamente por 1 hora a 80 - 85°C [2].

Nesse meio termo, testa-se o pH da solução com uma tira de papel indicador universal para verificar se este está acima de 7. Caso contrário adiciona-se uma gota de NH_4OH concentrado e testa-se novamente.

Resfria-se a solução à temperatura ambiente e deixa-se em repouso durante 2 a 3 horas[3]. Em seguida filtra-se cada solução em um cadinho de vidro de placa porosa, previamente aferido, sob sucção. Lava-se o béquer e o precipitado no filtro com pequenas porções de água destilada até que a água de lavagem não dê reação positiva para cloreto. Seca-se na trompa de vácuo por alguns minutos e em seguida coloca-se na estufa a 130°C por 2 horas. Deixa-se esfriar em dessecador por 30 minutos e pesa-se. Calcula-se daí o teor de níquel na amostra.

Sendo X a massa de $Ni[C_4H_6(NOH)(NO)]_2$ proveniente da precipitação do níquel contido no volume da pipeta utilizada para a tomada da alíquota (25,00 ml), tem-se então, que

$$C_{Ni^{2+}}\ (g/l) = \frac{X \times 1\,000 \times 58{,}71}{25{,}00 \times 288{,}71},$$

onde:

58,71 = peso atômico do Ni
288,71 = peso molecular do $Ni[C_4H_6(NOH)(NO)]_2$.

Comentários

(1) Se em lugar de uma solução, a amostra a ser analisada for de um sal solúvel de níquel, pesa-se amostras de 0,3 g em béqueres de 400 ml, dissolve-se o sal com 200 ml de água destilada e ajusta-se o pH entre 2 e 3 por meio da adição de 1 a 5 gotas de HCl concentrado e continua-se, então, a análise como o descrito pelo procedimento.

Se por outro lado, a amostra a ser analisada é um minério de níquel, pesa-se amostras de 0,6 g em béqueres de 250 ml, adiciona-se 20 ml de HNO_3 concentrado cuidadosamente pelas paredes do béquer com o auxílio de uma pipeta, e leva-se à fervura na capela, até não se desprender mais vapores castanhos de NO_2 e todo o material escuro ter sido atacado. Aproximadamente metade do HNO_3 se evapora neste estágio. Resfria-se até a temperatura ambiente e adiciona-se 15 ml de HCl concentrado, também pelas paredes do béquer. Evapora-se até a secura, em placa de aquecimento, para desidratar todo ácido silícico e formar sílica. Resfria-se e adiciona-se novamente 10 ml de HCl concentrado e evapora-se à secura. Resfria-se e adiciona-se 0,2 ml de HCl concentrado e dilui-se com 15 a 20 ml de água destilada. Aquece-se até que todo o sal tenha se dissolvido e filtra-se em papel de filtro de porosidade média

(Whatman nº 40 ou SS faixa branca), para remover a sílica insolúvel e o resíduo de carvão. Lava-se o precipitado com água destilada e recolhe-se o filtrado e águas de lavagem em béquer de 400 ml. Dilui-se então cada amostra à 200 ml com água destilada e testa-se o pH para verificar se está entre 2 e 3. Em seguida continua-se a análise pelo procedimento normal.

(2) Através da técnica de precipitação de uma solução homogênea obtém-se um precipitado mais compacto e de mais fácil filtração que o obtido pela precipitação convencional, què se processa em meio amoniacal ou em meio tamponado acima de pH 5.

(3) Preferivelmente, o repouso deverá ser por uma noite. Se após o repouso formar-se um precipitado branco, este poderá ser a dimetilglioxima, que é insolúvel em água. Caso isto ocorra, adiciona-se 20 ml de 1-propanol e aquece-se a 60°C para dissolver o excesso de reagente.

D. VOLUMETRIA

Em uma análise volumétrica, a quantidade de um constituinte de interesse (amostra) é determinada através da reação desta espécie química com uma outra substância em solução, chamada solução-padrão, cuja concentração é exatamente conhecida. Sabendo-se qual a quantidade da solução-padrão necessária para reagir totalmente com a amostra e a reação química que ocorre entre as duas espécies, tem-se condições para se calcular a concentração da substância analisada.

O processo pelo qual a solução-padrão é introduzida no meio reagente é conhecido por titulação, que pode ser volumétrica ou gravimétrica. Em uma titulação gravimétrica mede-se o peso da solução-padrão consumida na determinação e na volumétrica, o volume. O procedimento volumétrico é o mais conhecido e o mais utilizado, enquanto que o gravimétrico é usado somente em alguns casos especiais. Por esta razão e por motivos didáticos, o único procedimento a ser focalizado neste texto será o volumétrico.

O aparelho usado para a introdução da solução-padrão no meio reagente é a bureta. O seu funcionamento bem como as técnicas de titulação são discutidas no Capítulo VII.

Reações químicas úteis em volumetria

Nem todas as reações químicas podem servir de base para as determinações volumétricas. Idealmente, uma reação química, para ser útil em uma análise deste tipo, deve preencher os seguintes requisitos:

a) Ser extremamente rápida. Após cada adição de titulante a reação deve atingir novamente o equilíbrio em $t \cong 0$, pois em caso contrário o processo de titulação seria inconvenientemente lento e a detecção do seu ponto final seria extremamente difícil e não muito claro.

b) Ser completa no ponto de equivalência do sistema químico. Este critério permite uma localização satisfatória do ponto final do processo.

c) Possuir uma equação química bem definida e que descreva bem o fenômeno ocorrido. Reações paralelas entre o titulante e o titulado e/ou outras espécies químicas presentes no meio são totalmente indesejáveis e constituem-se em grave causa de erro.

d) Permitir o uso de meios satisfatórios para a detecção do ponto final do processo. Muitos sistemas permitem o uso de indicadores visuais para tal fim, mas pode-se empregar um grande número de técnicas para a determinação do ponto final de uma titulação, o qual deverá estar o mais próximo possível do ponto de equivalência do método volumétrico. Qualquer método que se baseie na variação brusca das propriedades físico-químicas do sistema, perto do seu ponto de equivalência, poderá ser usado em tal intento.

Muitas vezes, entretanto, as reações utilizadas em procedimentos volumétricos não preenchem satisfatoriamente todos estes requisitos. Nestes casos é importante ter-se conhecimento do afastamento da idealidade, da sua grandeza e de como ele poderá afetar o resultado final da análise. Realmente, em muitos procedimentos volumétricos importantes são utilizadas reações que não apresentam um ou mais dos requisitos ideais acima mencionados. Mesmo nestes casos pode-se obter bons resultados aplicando-se as devidas correções.

PROCEDIMENTO GERAL A SER SEGUIDO EM UMA DETERMINAÇÃO VOLUMÉTRICA

Preparo da Solução Padrão

A solução-padrão a ser usada em uma análise volumétrica deve ser cuidadosamente preparada pois, caso contrário, a determinação resultará errada. Pode-se, em alguns casos, preparar soluções de concentração exatamente conhecidas pesando-se, com precisão, algumas substâncias muito puras e estáveis e dissolvendo-as, com um solvente adequado (no presente texto o solvente será sempre a água), em balões volumétricos aferidos. As substâncias que se prestam a tal procedimento, chamadas padrões primários, devem apresentar as seguintes características:

a) Ser de fácil obtenção, purificação e secagem.

b) Ser fácil de testar e de eliminar eventuais impurezas.

c) Ser estável ao ar sob condições ordinárias, senão por longos períodos, pelo menos durante a pesagem.
d) Possuir grande peso molecular, pois desta forma o erro relativo na pesagem seria pequeno e desprezível.

No entanto este procedimento, muitas vezes, não pode ser seguido porque a substância com a qual se pretende preparar uma solução padrão não é um padrão primário. Nestes casos deve-se preparar uma solução desta substância com uma concentração próxima da desejada e, em seguida, padronizá-la contra um padrão. Esta padronização pode ser feita por vários modos:

a) Titulando-se um certo peso de um padrão primário adequado com a solução preparada.
   Ex.: Padronização de uma solução de HCl contra um certo peso de Na_2CO_3.
b) Titulando-se um certo volume de uma solução de um padrão secundário de concentração conhecida.
   Ex.: Titulação de uma solução de HCl contra uma solução de NaOH padronizada.
c) Por meio de padronizações gravimétricas ou por outros métodos suficientemente precisos.
   Ex.: A determinação gravimétrica de Cl^- (como AgCl) é algumas vezes utilizada para padronizar soluções de NaCl ou HCl, com boa precisão.

Preparo das amostras

Do mesmo modo que em outros procedimentos analíticos, em uma análise volumétrica, o preparo da amostra a ser analisada deve seguir as etapas discriminadas abaixo:

- Coleta
- Pesagem
- Dissolução
- Diluição
- Remoção de interferentes.

Para muitas das experiências descritas no decorrer deste texto, vários dos itens acima citados serão desnecessários (em geral, bastará diluir a amostra recebida com água destilada até a marca do frasco volumétrico e retirar a alíquota para a análise). No entanto é sempre bom ter em mente os cuidados que devem ser tomados no preparo de uma amostra.

Deve-se, em todas as experiências, preparar amostras individuais para cada determinação ou padronização e fazer a análise em duplicata, no mínimo.

Ex.: Na padronização de uma solução de NaOH com biftalato de potássio (padrão primário) é necessário pesar separadamente pelo menos duas amostras do sal, dissolvê-las com água e titular cada uma delas com a solução de base.

Comentários gerais

a) Em uma análise volumétrica ou em uma padronização deve-se estimar a grandeza da amostra a ser titulada, de modo que seja gasto um volume de titulante de aproximadamente 3/5 do volume total da bureta. Utilizando-se este procedimento os erros de leitura do volume tornam-se geralmente desprezíveis.

b) Pode-se preparar uma solução-padrão por diluição de uma outra mais concentrada. Entretanto muito cuidado deve ser tomado ao se adotar este procedimento, a fim de se evitar a introdução de erros na análise.

c) Pode-se preparar uma única solução de amostra (ou de um padrão) e titular alíquotas desta solução. Se, no entanto, erros acidentais forem cometidos no preparo da solução inicial (ex: erros de pesagem), somente através da titulação das alíquotas eles não serão detectados. Se amostras distintas forem usadas este problema é eliminado.

d) A técnica volumétrica é de uso fácil e rápido e é comumente aplicada em escala macroscópica, apesar de ser útil em microanálises. Quando aplicada para a análise de macroquantidades, a exatidão deste procedimento atinge geralmente o valor 0,1%.

1. VOLUMETRIA ÁCIDO-BASE OU DE NEUTRALIZAÇÃO

Em soluções aquosas, as titulações de neutralização são aquelas nas quais íons hidrogênio hidratado, H_3O^+, são titulados com íons hidroxila, OH^-, ou vice-versa. Isto é válido quando ácidos fortes, bases fortes, ácidos fracos, bases fracas, sais de ácidos fracos e sais de bases fracos estão envolvidos na reação de titulação, a qual, nestes casos, é descrita como

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O.$$

Em solventes não aquosos, tais como etanol ou ácido acético glacial, o íon hidrogênio também se apresenta solvatado, pelo menos em alguma extensão. Em etanol a solvatação é descrita por

$$H^+ + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+$$

e em ácido acético glacial por

$$H^+ + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOH_2^+.$$

De modo similar ao que se verifica em meio aquoso, as reações de titulação em meio não aquoso ocorrem entre uma base e o íon hidrogênio solvatado (ácido).

Para exemplificar e a título de comparação, considere-se o caso da titulação da amônia por um ácido forte em meio aquoso e em meio de ácido acético glacial. Em meio aquoso, a reação de neutralização é

$$NH_3 + H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + NH_4^+,$$

e em ácido acético glacial

$$NH_3 + CH_3COOH_2^+ \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4^+.$$

Entretanto, como de um modo geral as análises mais comuns são realizadas em meio aquoso, as experiências ilustrativas do tópico em questão se restringirão somente às titulações de neutralização em soluções aquosas.

1.1 Determinação de ácido clorídrico e ácido acético[1]

O titulante a ser utilizado é uma solução de hidróxido de sódio padronizado. As curvas de titulação para estas determinações são do tipo ácido forte – base forte e ácido fraco – base forte (vide Cap. III).

Preparação e padronização de uma solução de NaOH 0,1 M[(*)]

O hidróxido de sódio não é um padrão primário porque sempre contém uma certa quantidade indeterminada de água e Na_2CO_3 adsorvida no sólido. Por esta razão é necessário preparar uma solução de NaOH de concentração próxima daquela desejada e determinar a sua molaridade real através de titulações contra amostras de um padrão primário. O procedimento a ser seguido consiste em pesar aproximadamente 4,2 g de NaOH em pastilhas e dissolvê-las em água destilada previamente fervida e resfriada[2]. A solução é então diluída até cerca de 1000,0 ml e armazenada em um frasco plástico[3] de um litro.

Para a padronização desta solução usa-se amostras de ftalato ácido de potássio (biftalato de potássio, $C_6H_4(COOH)(COOK)$), seco em estufa por 1-2 horas a 110°C. Pesa-se exatamente, por diferença[4], duas ou mais amostras de

---

(*) Na descrição dos procedimentos experimentais, as concentrações das soluções serão indicadas com um algarismo significativo (ex: solução de EDTA 0,02 M). Uma solução mencionada no texto como solução padrão (padronizada ou preparada a partir de um padrão primário) deve ter sua concentração anotada com quatro casas decimais. Os casos não especificados deverão ter suas concentrações expressas por valores aproximados

0,60 a 0,70 g (anotando até ± 0,1 mg) de sal e transfere-se cada uma delas para um *erlenmeyer* de 250 ml, ao qual é adicionado cerca de 25 ml de água destilada. Agita-se com cuidado até a dissolução total da substância e titula-se separadamente as amostras com a solução de NaOH preparada, usando-se duas gotas de solução de fenolftaleína como indicador(*). O aparecimento de uma leve coloração rosada que persista por cerca de 30 segundos indica o ponto final da titulação. Calcula-se, então, através dos dados experimentais obtidos, a molaridade da solução de NaOH.

Determinação das amostras de HCl e CH_3COOH

Dilui-se até a marca a amostra de ácido recebida em um balão volumétrico de 100,0 ml e procede-se a sua homogeneização. Transfere-se então alíquotas de 25,00 ml com a pipeta (calibrada) para frascos *erlenmeyer* de 250 ml de capacidade. Adiciona-se duas gotas da solução de indicador para cada amostra e titula-se o HCl com a solução de NaOH. Fazer duas determinações usando fenolftaleína (viragem: incolor para rosa claro) e uma usando vermelho de metila (viragem: vermelho para amarelo) como indicadores. Calcular a molaridade da solução de HCl obtidos nas titulações realizadas e comparar os resultados.

Para a determinação da concentração de uma solução de ácido acético, CH_3COOH, segue-se o mesmo procedimento descrito para a titulação da solução de HCl.

Ao final da experiência, e usando-se os dados obtidos, deve-se fazer os seguintes cálculos e comparações:

- Calcular a molaridade da solução de ácido acético e a sua concentração em g/l.
- Calcular a diferença relativa entre as determinações com fenolftaleína em partes por mil.
- Calcular a diferença relativa (em partes por mil) entre as determinações feitas com fenolftaleína e com vermelho de metila, tanto no caso do HCl como no caso do CH_3COOH. Usar sempre as médias dos valores obtidos em cada caso.
- Determinar em qual dos casos os valores encontrados com estes diferentes indicadores são mais discordantes.

(*) As soluções de indicadores são preparadas segundo os procedimentos descritos no apêndice VII

1.2 Determinação de uma base fraca com um ácido forte

A base fraca a ser usada nesta experiência é a amônia, a qual terá sua concentração em solução determinada através de uma titulação envolvendo uma solução padronizada de ácido clorídrico.

Preparação e padronização de uma solução de HCl 0,1 M

O ácido clorídrico também não é um padrão primário e por isso torna-se necessário padronizá-lo. Sabe-se que o cloridreto (HCl gasoso) tem um peso molecular de 36,5 g/mol e que uma solução saturada deste gás fornece uma solução a 35,6% em peso de HCl, com uma densidade d = 1,18 g/ml. Tendo-se conhecimento destes dados calcula-se que cerca de 9 ml (medidos com uma proveta) desta solução saturada (HCl conc., $M \cong 12\,M$) devem ser tomados e diluídos a um litro para se obter uma solução aproximadamente 0,1 M do referido ácido.

A padronização[5] desta solução é feita com carbonato de sódio (padrão primário) previamente aquecido a $270°C < T < 300°C$ por 1 hora[6]. O procedimento a ser seguido na prática consiste em pesar, por diferença, 0,20 a 0,25 g (anotando até ± 0,1 mg) do sal tratado termicamente, transferir a amostra pesada para um *erlenmeyer* de 250 ml, adicionar 25 ml de água destilada, uma gota da solução alcoólica de fenolftaleína e proceder a titulação do padrão com o HCl, até a solução adquirir uma tonalidade levemente rosada. Neste ponto a reação

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^- \quad \text{(primeiro ponto de equivalência do sistema)}$$

se completa, mas um pequeno excesso de ácido ainda estará presente no meio (se a solução ficar incolor, um excesso muito grande de ácido foi adicionado, suficiente para ultrapassar o primeiro ponto de equivalência). Desta quantidade de ácido livre, uma parte "vira" o indicador e a outra transforma-se em CO_2, através da reação

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2O + CO_2 \quad \text{(reação colateral).}$$

No primeiro ponto de equivalência a concentração hidrogeniônica não é suficiente para transformar CO_3^{2-} diretamente em CO_2 e por isso tem-se a etapa intermediária

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^-.$$

Por esta razão as perdas por transformação do CO_3^- em CO_2 são mínimas neste ponto da titulação.

Após a "viragem" da fenolftaleína adiciona-se 2 ou 3 gotas de uma solução de verde de bromocresol e continua-se a titulação até que a cor do indicador comece a mudar de azul para verde. Neste ponto a solução contém traços de HCO_3^- e uma grande quantidade de CO_2 dissolvido na água.

Remove-se o CO_2 aquecendo-se a solução até quase a ebulição por 1 ou 2 minutos, a fim de se destruir o equilíbrio

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

existente no meio. Com o aquecimento a cor do indicador volta para azul (porque o equilíbrio acima descrito é quebrado) e o pH sobe novamente.

Depois do aquecimento esfria-se a solução até a temperatura ambiente (em água corrente) e completa-se a titulação até o indicador "virar" para verde novamente. Para se completar a titulação serão necessárias apenas mais *algumas poucas gotas* da solução de HCl. Neste ponto atingiu-se o segundo ponto de equivalência do sistema Na_2CO_3.

Se após o aquecimento a cor do indicador não voltar para azul, significa que um excesso de ácido foi adicionado. Neste caso é preciso *repetir* todo o procedimento outra vez, desde o início, para outra amostra do padrão primário.

Com os dados obtidos, calcular a concentração molar da solução de HCl, usando a viragem do verde de bromocresol.

Determinação de uma amostra de hidróxido de amônio

Dilui-se até a marca a amostra de base recebida em um balão volumétrico de 100,0 ml, homogeneiza-se a solução, retira-se as alíquotas necessárias com a pipeta calibrada e titula-se com a solução de HCl padronizada, usando-se duas gotas de uma solução de vermelho de metila ou de verde de bromocresol como indicador. Com os dados obtidos calcula-se a concentração molar da solução de base.

1.3 Determinação de ácidos polipróticos

O ácido a ser usado como amostra é o ácido fosfórico, H_3PO_4, que será titulado com solução padronizada de NaOH 0,1 *M*.

O H_3PO_4 possui três etapas de dissociação;

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \quad K_1 = \frac{[H^+]\,[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}52 \times 10^{-3} \qquad pK_1 = 2{,}12,$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \quad K_2 = \frac{[H^+]\,[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}23 \times 10^{-8} \qquad pK_2 = 7{,}20,$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_3 = \frac{[H^+]\,[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}80 \times 10^{-13} \quad pK_3 = 12{,}3.$$

as quais proporcionam, teoricamente, três pontos de equivalência para este sistema químico. O primeiro é verificado em pH = 4,67 o segundo em pH = 9,45 e o terceiro em pH = 11,85.

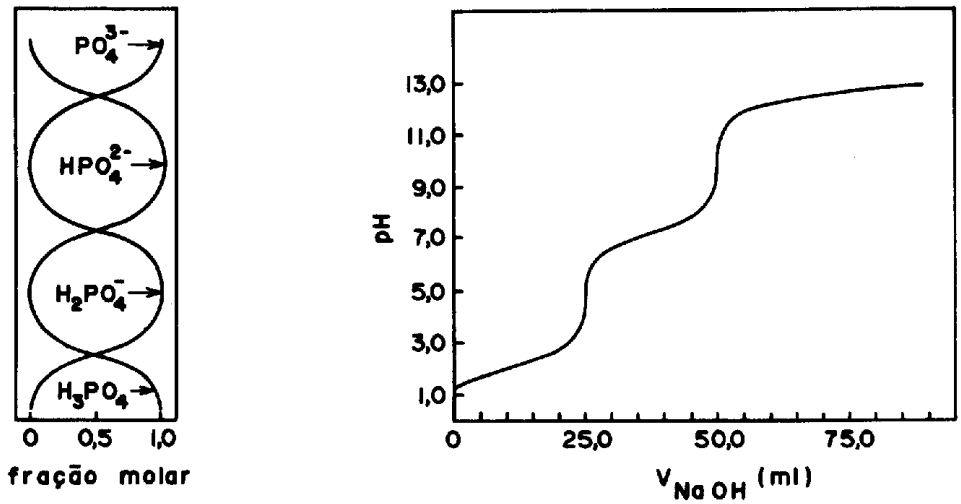


Figura 8.2 – Curva de titulação de uma solução de H_3PO_4 com solução de NaOH

A mudança do pH na região do primeiro ponto de equivalência não é muito pronunciada. Usando-se alaranjado de metila (viragem: vermelho/amarelo) ou verde de bromocresol como indicador, é necessário que uma determinação paralela com fosfato diácido de potássio (dihidrogênio fosfato de potássio) seja feita, de modo a ser possível uma comparação da viragem do indicador.

Em pH ao redor de 9,6 ocorre o segundo ponto de equivalência do sistema. Nesta região de pH pode-se empregar fenolftaleína ou azul de timol (viragem: amarelo/azul) como indicador. A transição de cor destes indicadores, no entanto, ocorre antes do ponto desejado se não for adicionada ao meio uma solução saturada de NaCl, a qual, aumentando a força iônica do meio diminui a extensão da hidrólise dos íons HPO_4^{2-}.

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^-$$

Se for usado como indicador a timolftaleína (viragem: incolor/azul) não é necessária a adição de NaCl ao meio, porque ao contrário dos outros indicadores acima citados, sua transição começa a ocorrer em pH $\cong$ 9,6.

A terceira constante de dissociação do ácido fosfórico é tão pequena (K_3 corresponde a um ácido tão fraco quanto a água) que o terceiro hidrogênio ionizável do sistema H_3PO_4 não tem interesse analítico.

Determinação de H_3PO_4

A solução recebida no balão volumétrico(7) de 100,0 ml é diluída até a marca com água destilada e homogeneizada. Por meio de uma pipeta limpa e seca, transfere-se duas alíquotas de 25,00 ml para dois frascos *erlenmeyer* de 250 ml e titula-se as duas soluções com solução padronizada de NaOH 0,1 *M* usando-se verde de bromocresol como indicador, até o aparecimento de uma cor amarela – esverdeada.

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$$

Para comparação e para ter-se uma noção melhor do ponto de viragem, prepara-se paralelamente uma solução aquosa de KH_2PO_4 (0,5 g do sal em 60 ml de água) e adiciona-se a ela o mesmo número de gotas de indicador usado na análise.

Novamente transfere-se outras duas alíquotas de 25,00 ml cada para outros dois frascos *erlenmeyer* de 250 ml. Adiciona-se a cada um deles uma solução saturada de cloreto de sódio (7 g de NaCl em 20 ml de água destilada) e titula-se a solução resultante com a solução-padrão de NaOH 0,1 *M*, usando fenolftaleína como indicador. A viragem do indicador mostra que o segundo ponto de equivalência do sistema foi atingido

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} .$$

A timolftaleína dispensa o uso da solução saturada de NaCl e pode substituir a fenolftaleína no procedimento acima descrito.

É ainda possível atingir os dois pontos de equivalencia seqüencialmente, usando-se alaranjado de metila e timolftaleína como indicadores. O procedimento a ser seguido neste caso consiste em titular a amostra até a viragem do alaranjado de metila (indica o primeiro ponto final), adicionar timolftaleína ao meio e continuar a titulação até o segundo ponto final.

Comentários

(1) Um procedimento similar pode ser adotado na análise de vinagres, que são soluções aquosas diluídas de ácido acético (varia entre 3,5% a 8% peso/volume).

(2) A água usada nas diluições contém geralmente uma certa quantidade de CO_2 dissolvida, que é removida ao se proceder sua fervura por alguns minutos. Após o aquecimento, deve-se resfriá-la convenientemente antes do seu uso.

(3) As soluções fortemente alcalinas, notadamente as soluções de hidróxidos de metais alcalinos, não podem ser estocadas em frascos de vidro, porque atacam os silicatos lentamente.

(4) A técnica de pesagem por diferença consiste em pesar inicialmente o pesafiltro contendo a substância de interesse, retirar o conjunto da balança após a anotação do seu peso, transferir cuidadosamente, sem o uso de espátulas, uma pequena quantidade do composto para um frasco adequado (geralmente um *erlenmeyer*), pesar novamente o conjunto pesafiltro/substância e anotar a diferença de peso observada. Este procedimento é usado repetitivamente, até que a quantidade desejada de amostra seja atingida.

(5) Para uma melhor compreensão do procedimento seguido na padronização da solução de HCl, considere-se a curva de titulação do Na_2CO_3 frente a um ácido forte, indicada na Fig. 8.3.

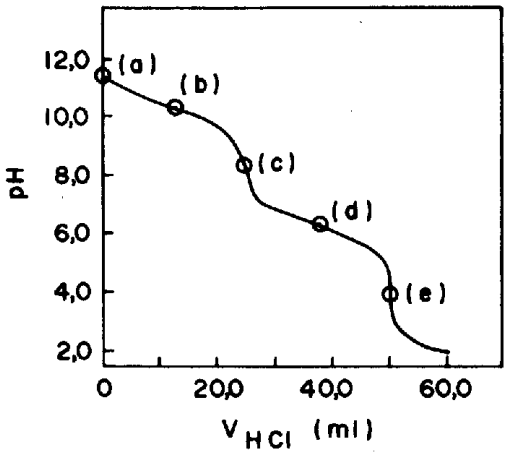


Figura 8.3 – Curva de titulação de uma solução de Na_2CO_3 com solução de HCl

(a) – pH inicial = 11,8 (devido somente ao carbonato).

Entre (a) e (c) – mistura CO_3^{2-}/HCO_3^- (tampão)

(b) – maior ação tamponante em pH = 10,3

(c) – primeiro ponto de equivalência do sistema.

pH = 8,35 (tem-se em solução somente HCO_3^-)

Entre (c) e (e) – mistura CO_2/HCO_3^- (tampão)

(d) – maior ação tamponante em pH = 6,4

(e) – segundo ponto de equivalência do sistema

pH = 3,89 (tem-se somente CO_2 em solução)

A Figura 8.4 ilustra a variação da concentração das espécies CO_3^{2-}, HCO_3^- e CO_2 com o pH do meio.

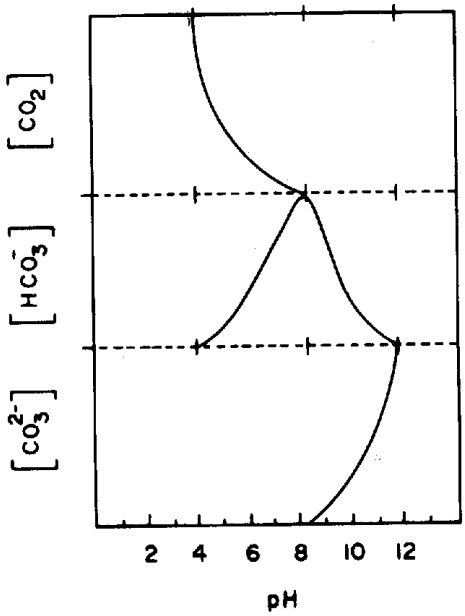


Figura 8.4 – Variação das concentrações de CO_3^{2-}, HCO_3^- e CO_2 com o pH do meio

(6) O carbonato de sódio usado na padronização do ácido clorídrico deve ser tratado termicamente para eliminar umidade e transformar todo o bicarbonato existente em carbonato

$$2NaHCO_3 \xrightarrow[\Delta]{} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

O sal anidro, após este tratamento, deve ser mantido dentro de um dessecador, pois, se ficar exposto ao ar, absorverá água e formará o monohidrato, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$. Se todos estes cuidados não forem tomados, a padronização da solução de HCl (e toda a análise que utilizar esta solução) resultará errada.

(7) Alternativamente, pode-se proceder a análise de uma amostra de H_3PO_4 comercial. Neste caso, deve-se pesar cerca de 2,0 g do ácido, (anotando até ± 0,1 mg) transferir a amostra quantitativamente para um balão volumétrico de 250,0 ml, diluir até a marca com água destilada e titular uma alíquota de 25,00 ml, usando timolftaleína como indicador.

2. VOLUMETRIA DE PRECIPITAÇÃO

Dentre os métodos volumétricos de precipitação, os mais importantes são os que empregam solução padrão de nitrato de prata. São chamados de

métodos argentimétricos e são amplamente usados na determinação de haletos e de alguns íons metálicos. Nesta discussão apenas os métodos de titulação de cloretos serão considerados.

Baseado nos diferentes tipos de indicadores disponíveis, existem três métodos distintos para a determinação volumétrica de cloreto com íons prata:

- formação de um sólido colorido, como no método de Mohr.
- formação de um complexo solúvel, como no método de Volhard.
- mudança de cor associada com a adsorção de um indicador sobre a superfície de um sólido, como no método de Fajans.

Método de Mohr

Segundo o método de Mohr para a determinação de cloretos, o haleto é titulado com uma solução-padrão de nitrato de prata usando-se cromato de potássio como indicador. No ponto final, quando a precipitação do cloreto for completa, o primeiro excesso de íons Ag^+ reagirá com o indicador ocasionando a precipitação do cromato de prata, vermelho.

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftarrows Ag_2CrO_{4(s)}.$$

Como esta titulação usa as diferenças nos valores dos produtos de solubilidade do AgCl e do Ag_2CrO_4, é muito importante a concentração do indicador. Teoricamente o Ag_2CrO_4 deveria começar precipitar no ponto de equivalência. Neste ponto da titulação foi adicionada uma quantidade de prata igual à quantidade de cloreto em solução, e conseqüentemente, trata-se de uma solução saturada de cloreto de prata. Considerando-se que as concentrações dos íons Ag^+ e Cl^- em solução (em equilíbrio com o sólido AgCl) são iguais, é fácil calculá-las a partir do valor do produto de solubilidade:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl_{(s)}$$

$$[Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]^2 = 1{,}56 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 1{,}25 \times 10^{-5} M.$$

Então a concentração de íons prata no ponto de equivalência é $1{,}25 \times 10^{-5} M$. Assim a precipitação do Ag_2CrO_4 deve ocorrer quando $[Ag^+] = 1{,}25 \times 10^{-5} M$. Substituindo este valor na expressão do produto de solubilidade do Ag_2CrO_4:

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 1{,}3 \times 10^{-12}$$

$$(1{,}25 \times 10^{-5})^2 \times [CrO_4^{2-}] = 1{,}3 \times 10^{-12}$$

$$\therefore [CrO_4^{2-}] = 0{,}8 \times 10^{-2} M.$$

Analisando-se este valor, nota-se que:

- Se $[CrO_4^{2-}] > 0{,}8 \times 10^{-2} M$, então o Ag_2CrO_4 começará a precipitar

quando a concentração de Ag^+ for menor que $1{,}25 \times 10^{-5} M$, ou seja, antes do ponto de equivalência.

– Se $[CrO_4^{2-}] < 0{,}8 \times 10^{-2} M$, então o Ag_2CrO_4 só começará a precipitar quando a concentração de Ag^+ for maior que $1{,}25 \times 10^{-5} M$, ou seja, além do ponto de equivalência.

Na prática, o ponto final ocorre um pouco além do ponto de equivalência, devido à necessidade de se adicionar um excesso de Ag^+ para precipitar o Ag_2CrO_4 em quantidade suficiente para ser notado visualmente na solução amarela, que já contém a suspensão de AgCl. Este método requer que uma titulação em branco seja feita, para que se possa corrigir o erro cometido na detecção do ponto final. O valor da prova em branco obtido deve ser subtraído do valor da titulação propriamente dita.

A solução a ser titulada deve ser neutra ou levemente básica, pois o cromato reage com íons hidrogênio em soluções ácidas formando íons $HCrO_4^-$, reduzindo a concentração do CrO_4^{2-}.

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCrO_4^-.$$

Por outro lado, em pH muito alto a presença da alta concentração de íons OH^- ocasiona a formação do hidróxido de prata.

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightleftarrows 2AgOH \rightleftarrows Ag_2O + H_2O.$$

Como conseqüência, o método de Mohr é um bom processo para se determinar cloretos em soluções neutras ou não tamponadas, tal como em água potável.

Método de Volhard

O método de Volhard é um procedimento indireto para a determinação de íons que precipitam com a prata, como por exemplo, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-.

Neste procedimento, adiciona-se um excesso de uma solução de nitrato de prata à solução contendo íons cloretos. O excesso da prata é em seguida determinado por meio de uma titulação, com uma solução padrão de tiocianato de potássio ou de amônio usando-se íons Fe(III) como indicador.

$$Cl^- + Ag^+ \rightleftarrows AgCl_{(s)} + Ag^+_{(excesso)}$$

$$Ag^+_{(excesso)} + SCN^- \rightleftarrows AgSCN_{(s)}.$$

O ponto final da titulação é detectado pela formação do complexo vermelho, solúvel, de ferro com tiocianato, o qual ocorre logo ao primeiro excesso do titulante:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)^{2+}.$$

O indicador é uma solução concentrada ou saturada do alumem férrico, $[Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O]$, em ácido nítrico 20%, que ajuda evitar a hidrólise do íon Fe(III).

Para o caso da titulação de I^- e Br^-, que formam compostos mais insolúveis do que o AgCl, não é necessário que o precipitado seja removido da solução antes da titulação com tiocianato. Deve-se considerar, porém, que, no caso do I^-, o indicador não pode ser colocado até que todo iodeto esteja precipitado, pois este seria oxidado pelo Fe(III).

Por outro lado, como o AgSCN é menos solúvel do que o AgCl, então a espécie SCN^- pode reagir com o AgCl, dissolvendo-o lentamente.

$$AgCl_{(s)} + SCN^- \rightleftarrows AgSCN_{(s)} + Cl^-.$$

Por esta razão, o precipitado de AgCl deve ser removido da solução antes da titulação com o tiocianato. Como este procedimento levaria a alguns erros, uma alternativa é adicionar uma pequena quantidade de nitrobenzeno à solução contendo o AgCl precipitado e agitar. O nitrobenzeno é um líquido orgânico insolúvel em água, o qual formará uma película sobre as partículas de AgCl impedindo-as de reagirem com o tiocianato.

É interessante considerar também que o método de Volhard pode ser usado para a determinação direta de prata com tiocianato ou de tiocianato com prata.

Método do indicador de adsorção

O método é baseado na propriedade que certos compostos orgânicos apresentam ao serem adsorvidos sobre determinados precipitados, sofrendo uma mudança de cor. O indicador existe em solução na forma ionizada, geralmente como um ânion.

Na titulação de cloretos com íons prata o precipitado de AgCl se forma numa solução contendo um excesso de íons cloretos e, como conseqüência, conterá íons cloretos adsorvidos na primeira camada de adsorção, ficando assim com carga negativa.

Estas partículas carregadas atrairão cátions que constituirão a segunda camada de adsorção, representado por $AgCl : Cl^- :: Na^+$.

Além do ponto de equivalência, o primeiro excesso de Ag^+ se adsorverá sobre o precipitado, formando a primeira camada de adsorção carregada positivamente. Deste modo o ânion do indicador será atraído e adsorvido, formando a contra-camada.

$$AgCl : Ag^+ :: In^-.$$

A cor do indicador adsorvido sobre o precipitado é diferente daquela do indí-

cador livre e é exatamente esta diferença que indicará o ponto final da titulação.

A Tab. 8.1 mostra alguns indicadores de adsorção, a titulação na qual é usado, e o pH da solução a ser titulada.

Tabela 8.1. – indicadores de adsorção

Indicador	Titulação	pH da solução
Fluoresceína	Cl^- com Ag^+	7 - 8
Diclorofluoresceína	Cl^- com Ag^+	4
Verde de Bromocresol	SCN^- com Ag^+	4 - 5
Eosina	Br^-, I^-, SCN^- com Ag^+	2

A fluoresceína pode ser usada como indicador na titulação de qualquer haleto em pH 7 porque ela não deslocará nenhum deles. Por outro lado, a diclorofluoresceína pode deslocar o íon cloreto em pH 7, mas não o faz em pH 4. A eosina não pode ser usada como indicador de cloretos em nenhum pH, porque ela é fortemente adsorvida.

2.1 Determinação de cloreto – método de Mohr

Preparação de uma solução de $AgNO_3$ 0,1 *M*

Esta solução é preparada a partir do padrão primário $AgNO_3$, seco em estufa a 150°C por 1-2 h. Pesar com exatidão entre 16,0 e 17,0 g (anotar até ± 0,1 mg) do $AgNO_3$, transferir para um balão volumétrico de 1 litro, dissolver com aproximadamente 500 ml de água destilada e depois diluir até a marca. Calcula-se a concentração certa, a partir da massa pesada.

Pode-se testar o título desta solução pesando-se por diferença duas amostras entre 0,17 e 0,19 g (anotando até ± 0,1 mg) de NaCl (previamente aquecido em mufla à temperatura de 500-600°C durante 2-3 h), transferindo-as para frascos *erlenmeyer*. A cada *erlenmeyer* adiciona-se 50-80 ml de água destilada, 1 ml da solução do indicador e titula-se lentamente com a solução de $AgNO_3$, até que a primeira mudança de cor persista na suspensão por 20-30 segundos.

O indicador usado neste método de Mohr é uma solução de 5% de cromato de potássio em água, e usa-se 1 ml desta solução para um volume de 50-100 ml de solução a ser titulada.

O ponto final da titulação é detectado pelo aparecimento do precipitado de cromato de prata, avermelhado.

Análise de uma amostra desconhecida

A amostra (ex: solução de NaCl ou KCl) recebida num balão volumétrico de 100,0 ml é diluída até a marca, com cuidado. Pipeta-se uma alíquota de 25,00 ml desta amostra para um *erlenmeyer* de 250 ml e titula-se com a solução de $AgNO_3$ de acordo com o procedimento anterior. A análise deve ser feita, pelo menos, em duplicata.

Calcula-se a concentração da amostra em termos de molaridade e em gramas de cloreto por litro.

Lembrar que no método de Mohr o pH da solução a ser titulada deve estar entre 6,5 e 10,5. Nesta titulação não podem estar presentes cátions como cobre, níquel e cobalto que dariam solução colorida e dificultariam a detecção do ponto final. Também não devem existir metais como bário ou chumbo, que reagiriam com o indicador. O método não pode ser diretamente usado para a determinação de cloretos cujos cátions hidrolizam dando soluções ácidas, tais como cloretos de alumínio, ferro, zinco, etc.

Notar que a titulação inversa, de prata com cloreto, usando cromato como indicador não dará bons resultados, porque o cromato de prata floculado reage lentamente com cloreto.

2.2 Determinação de prata — método de Volhard

Preparação de uma solução padrão de KSCN 0,1 *M*

Pesa-se, por diferença, ao redor de 9,7 g (anotando até ± 0,1 mg), de KSCN seco à 120-150°C por 1-2 h em estufa, dissolve-se a amostra num mínimo de água em um balão volumétrico de 1 litro e a seguir eleva-se o volume até a marca. Nestas condições o KSCN é tomado como um padrão primário.

Análise de uma amostra desconhecida

A amostra em solução (ex: solução de $AgNO_3$) é recebida num balão volumétrico de 100,0 ml e é diluída com água destilada até a marca.

Transfere-se uma alíquota de 25,00 ml desta amostra para um *erlenmeyer* de 250 ml, adiciona-se 1 ml de uma solução saturada (~ 40%) de sulfato férrico amoniacal, acidifica-se o meio com 5 ml de HNO_3 6 *M* e titula-se com a solução de tiocianato de potássio padrão.

A primeira mudança perceptível de cor para o avermelhado ocorre cerca de 1% antes do ponto de equivalência porque os íons prata ainda estão presentes na superfície do precipitado, por adsorção. Após o aparecimento da primeira mudança de cor, continua-se a titulação com agitação forte até o aparecimento de uma coloração marrom-avermelhada, que persista mesmo sob forte agitação.

Calcula-se a concentração da amostra de prata recebida, em termos de molaridade e em gramas de prata por litro.

2.3 Determinação de cloreto — método de Fajans

A determinação de cloreto usando-se um indicador de adsorção é chamado de método de Fajans. A amostra em solução contendo Ag^+ é recebida em um balão volumétrico de 100,0 ml e diluída até a marca. Pipeta-se uma alíquota de 25,00 ml desta amostra para um *erlenmeyer* de 250 ml, adiciona-se mais 25 ml de água destilada, 10 ml de uma suspensão, 1% de dextrina e 10 gotas de uma solução de 0,1% de diclorofluoresceína. Titula-se a seguir com a solução-padrão de $AgNO_3$ 0,1 *M*. É essencial uma agitação forte durante a titulação para se conseguir uma boa viragem do indicador.

A dextrina é usada para impedir a coagulação excessiva do precipitado no ponto final, mantendo uma superfície exposta maior para a adsorção do indicador, melhorando a detecção do ponto final.

O pH da solução deve estar entre 4 e 10. Se estiver muito ácido deve-se neutralizar usando $CaCO_3$ sólido até saturar a solução e permanecer em suspensão. Este excesso não interfere no ponto final.

3. VOLUMETRIA DE ÓXIDO-REDUÇÃO

Os métodos volumétricos de análise que utilizam reações do tipo oxidação-redução dependem dos **potenciais** das semi-reações envolvidas no processo. Entretanto a existência de **potenciais** favoráveis não é a única condição para se ter uma titulação redox adequada, pois as reações envolvidas em tais processos são, freqüentemente, lentas.

Assim sendo, além dos **potenciais** favoráveis, os agentes oxidantes e redutores devem ser estáveis no solvente utilizado (geralmente a água) e a substância a ser determinada deve ser colocada sob um determinado estado de oxidação, definido e estável, antes da titulação ser iniciada. Os reagentes apropriados a este fim, adicionados em excesso ao meio reagente, devem possuir a propriedade de reduzir ou oxidar convenientemente a amostra, sem interferir no resultado final da análise, caso contrário o excesso desta espécie deve ser destruído antes de se iniciar a titulação.

Além destas propriedades, para um método volumétrico ter sucesso, é necessário que métodos de preparação de soluções padrão sejam disponíveis e que exista um meio adequado de se detectar o ponto final do processo.

A propriedade que varia rapida e significantemente ao redor do ponto de equivalência destas titulações é o Potencial Real do sistema.

3.1 Determinações permanganométricas

Este método volumétrico envolve uma reação de óxido-redução em meio ácido, na qual íons MnO_4^- são reduzidos a Mn^{2+}. Neste meio a espécie MnO_4^- é um oxidante forte e sua semi-reação de redução pode ser expressa por:

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = +1{,}51V \ (H_2SO_4, \ 1N).$$

Geralmente não é necessário o uso de indicadores em titulações permanganométricas, pois um pequeno excesso de titulante confere à solução uma coloração violeta clara (quase rósea), que indica o ponto final da titulação. Embora seja mais comum titular a espécie redutora diretamente com a solução de $KMnO_4$ padrão, em alguns casos, usa-se também a técnica da titulação de retorno (ou retrotitulação)[1].

Uma das desvantagens deste método analítico é a de não se poder preparar uma solução padrão de permanganato de potássio por simples pesagem do sal e posterior diluição adequada, visto que esta substância não é um padrão primário. Geralmente ela se apresenta contaminada com MnO_2, o qual, dentre outros inconvenientes, tem a propriedade de catalizar a reação entre os íons MnO_4^- e as substâncias redutoras presentes na água destilada usada na preparação da solução padrão. Assim sendo, antes da padronização da solução de $KMnO_4$ é necessário que o dióxido de manganês seja eliminado por filtração.

Preparação e padronização de uma solução de $KMnO_4$ 0,1 *N*

Dissolver 3,2 g de $KMnO_4$ em um litro de água destilada e deixar esta solução em repouso por quinze dias, após o que procede-se a sua filtração em funil de placa porosa ou com filtro de lã de vidro. Para uso imediato pode-se, alternativamente, ferver a solução preparada por alguns minutos (30 a 60 minutos) e, após o seu resfriamento, filtrá-la[2] através de lã de vidro, num funil de haste longa. Para a padronização desta solução pesa-se duas porções de cerca de 0,25 g (anotando até ± 0,1 mg) de oxalato de sódio (previamente seco a 120°C por 2 horas em estufa) e coloca-se cada porção em um *erlenmeyer* de 250 ml. Para cada amostra procede-se da seguinte maneira: dissolve-se o sal com 60 ml de água destilada, adiciona-se 15 ml de uma solução de H_2SO_4 1 : 8 v/v, aquece-se a solução resultante até cerca de 90°C e faz-se a titulação desta solução com permanganato de potássio[3] até o aparecimento de uma coloração violeta clara (rósea) pelo menos por 30 segundos. No final da titulação a temperatura da solução titulada deverá ser, no mínimo, de 60°C.

Sabendo-se que a reação envolvida na padronização é

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \rightleftarrows 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O,$$

calcula-se a normalidade (ou molaridade) exata da solução de permanganato.

Análise de ferro em minério[4]

Procedimento

Pesa-se cerca de 1,0 g (anotando até ± 0,1 mg) de minério de ferro finamente pulverizado[5], transfere-se para um *erlenmeyer* de 600 ml, adiciona-se 20 ml de HCl concentrado[6], aquece-se a solução resultante à ebulição e adiciona-se, gota a gota, e sob agitação, uma solução 15% de $SnCl_2$[7], até a solução problema se tornar incolor[8]. Depois disso, colocam-se duas gotas a mais deste último reagente à solução, que em seguida deve ser resfriada sob fluxo de água da torneira, com agitação constante. À amostra fria adiciona-se, de uma só vez, 10 ml de uma solução 5% de $HgCl_2$[9], após o que deverá aparecer um precipitado branco leitoso. Após não mais do que dois minutos verte-se, sobre a solução a ser titulada, 15 ml da chamada solução de Zimmermann[10] e 250 ml de água. Procede-se em seguida à titulação da amostra com uma solução padrão de $KMnO_4$ 0,1 N, até o aparecimento de uma coloração rósea (violeta clara) permanente por 30 segundos. Calcula-se com os dados obtidos, a porcentagem de ferro na amostra de minério.

A reação química do processo é:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftarrows 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

e a porcentagem de ferro pode ser calculada através da equação

$$\%Fe\ (FeO,\ Fe_2O_3) = \frac{ml_{KMnO_4} \times N_{KMnO_4} \times meq_{Fe(FeO,Fe_2O_3)} \times 100}{\text{peso da amostra (g)}}.$$

Preparação das soluções usadas na determinação

– Solução 15% de $SnCl_2$

Pesar 15.g de $SnCl_2$, dissolver em 30 ml de HCl concentrado e diluir a 100 ml com água destilada.

– Solução 5% de $HgCl_2$

Dissolver 5 g de $HgCl_2$ em 100 ml de água destilada.

– Solução de Zimmermann.

Dissolver 70 g de $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ em 500 ml de água destilada, adicionar, sob agitação, 125 ml de H_2SO_4 concentrado e 125 ml de H_3PO_4 85% e diluir a mistura a um litro.

Reações envolvidas no procedimento

$$Fe_2O_{3\,(s)} + 6H^+ \rightleftarrows 2Fe^{3+} + {}^{\bullet}H_2O,$$
$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + Sn^{4+},$$
$$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \rightleftarrows Sn^{4+} + Hg_2Cl_{2\,(s)} + 2Cl^-.$$

Comentários

(1) A titulação de retorno é uma técnica que consiste na adição de um excesso de titulante ao frasco que contém a substância a ser titulada e, em seguida, na titulação deste excesso com uma outra solução padrão.

(2) Pelo uso de um dos dois procedimentos descritos, dá-se oportunidade para que as substâncias redutoras, que estejam presentes na água destilada usada na diluição da solução de permanganato, reajam com os íons MnO_4^- produzindo MnO_2, que é filtrado no final do processo. Se assim não fosse feito, estas substâncias redutoras reagiriam lentamente com a espécie MnO_4^-, e alterariam progressivamente o título da solução.

(3) A reação química entre $C_2O_4^{2-}$ e MnO_4^- é lenta, mas é catalizada por íons Mn^{2+}. Devido a este fato observa-se que, no início da titulação usada para a padronização da solução de $KMnO_4$, as primeiras gotas da solução de permanganato demoram a descorar mas, logo após a formação de íons Mn^{2+} (resultante da redução das primeiras gotas de MnO_4^- adicionadas) a reação torna-se rápida. Esta reação é facilitada pelo aquecimento e dá-se em meio ácido.

(4) Alternativamente, pode-se fornecer como amostra uma solução contendo íons Fe^{2+} e/ou Fe^{3+}. Em qualquer caso, os detalhes da análise deverão ser convenientemente discutidos.

(5) Quanto mais finamente pulverizado estiver o minério, mais fácil será o ataque com o ácido clorídrico.

(6) Qualquer resíduo permanente após o ataque com HCl concentrado pode ser desprezado, pois constitui-se de sílica, carvão vegetal ou ambos, contidos no minério. Em alguns casos, para solubilizar completamente a amostra é necessário que se faça uma fusão prévia da porção do minério sob análise, com pirossulfato de potássio ($K_2S_2O_7$), após o que ataca-se então o bolo de fusão com HCl.

(7) A solução de $SnCl_2$ é adicionada à amostra para reduzir os íons Fe^{3+} a Fe^{2+}, razão pela qual a solução fica, quase sempre, incolor após esta etapa da análise. A redução é facilitada pelo aquecimento. A adição dos íons Sn^{2+}

deve ser feita gota a gota, para evitar que um grande excesso, indesejável, deste reagente seja adicionado.

(8) Nem sempre a solução ficará totalmente incolor após o tratamento com $SnCl_2$ 15%. Esta, algumas vezes, pode adquirir uma tonalidade esverdeada, devido a presença de pequenas quantidades de níquel e/ou crômio no minério.

(9) A solução de $HgCl_2$ é utilizada para a eliminação do ligeiro excesso de Sn^{2+} adicionado anteriormente. Se estes íons não forem eliminados, o resultado da análise será falseado pela reação destes com MnO_4^-. O Hg_2Cl_2 formado pela reação entre $HgCl_2$ e Sn^{2+} não interfere na análise. A solução de $HgCl_2$ é adicionada de uma só vez, após o resfriamento da amostra contida no *erlenmeyer*, para se evitar a formação de Hg°, que reagiria posteriormente com MnO_4^-, interferindo no resultado final. Verifica-se também a formação de mercúrio metálico, quando um grande excesso de íons Sn^{2+} é adicionado à amostra.

A reação deste processo é:

$$Sn^{2+}_{(exc.)} + Hg_2Cl_{2\,(s)} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2Cl^- + 2Hg^\circ.$$

Quando isto acontece, observa-se a formação de um precipitado pardo (Hg°) e a análise está inutilizada, tornando-se necessário iniciar novamente todo o procedimento para uma outra amostra.

Deve-se observar também que os dois minutos de repouso indicados no procedimento é o tempo necessário para que a reação entre Sn^{2+} e $HgCl_2$ se complete. Caso este tempo seja ultrapassado em muito, pode ocorrer um desproporcionamento da espécie $HgCl_2$, formando Hg°.

(10) A função de cada um dos componentes da solução de Zimmermann é a seguinte:

H_2SO_4 – acondicionar apropriadamente o meio de reação (meio ácido).

H_3PO_4 – eliminar a cor amarela da solução devido aos íons Fe^{3+}, por meio da formação do complexo $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, incolor. Isto resulta num ponto final mais nítido. Além disso, a complexação dos íons Fe^{3+} diminui sua concentração no meio reacionante, favorecendo a reação entre Fe^{2+} e MnO_4^-.

$MnSO_4$ – objetiva a inibição da oxidação dos íons Cl^- presentes no meio da reação. Considerando-se as semi-reações

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\circ = 1{,}51\ V$$

$$Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^- \qquad E^\circ = 1{,}359\ V$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad E^\circ = 0{,}77\ V$$

e os seus respectivos potenciais de redução, nota-se que os íons Cl^-, se presentes no meio, interferirão na reação entre Fe^{2+} e MnO_4^-. A reação entre Cl^- e MnO_4^-, além de ser teoricamente possível, é induzida pela presença de Fe^{2+}. Esta oxidação induzida pode ser eliminada introduzindo-se uma grande quantidade de íons Mn^{2+} ao sistema reacionante, de modo a diminuir o poder oxidante do MnO_4^- e, conseqüentemente, diminuir a possibilidade de oxidação do Cl^-. Este fato pode ser verificado observando-se o comportamento da equação de Nernst para o par MnO_4^-/Mn^{2+}, nestas condições:

$$E = 1{,}51 - \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]\,[H^+]^8} \quad (T = 25^\circ C).$$

Se a $[Mn^{2+}]$ aumenta, o potencial do par MnO_4^-/Mn^{2+} diminui.

3.2 Determinações iodométricas

Os métodos volumétricos que envolvem a oxidação de íons iodeto (iodometria) ou a redução de iodo (iodimetria), são baseados na semi-reação.

$$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^- \qquad E^\circ = 0{,}535 \text{ Volts.}$$

As substâncias que possuem potenciais de redução menores que o do sistema I_2/I^- são oxidados pelo iodo, e portanto podem ser titulados com uma solução-padrão desta substância (iodimetria). Exemplo:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftarrows S_4O_4^{2-} + 2I^-.$$

Por outro lado, os íons iodeto exercem uma ação redutora sobre sistemas fortemente oxidantes, com a formação de uma quantidade equivalente de iodo. O iodo liberado é então titulado com uma solução-padrão de tiossulfato de sódio (iodometria). **Exemplos:**

$$2Ce^{4+} + 2I^- \rightleftarrows 2Ce^{3+} + I_2$$

$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \rightleftarrows 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O.$$

Em pH menor que 8,0 o potencial de redução do sistema iodo-iodeto é independente do pH, mas em um meio mais alcalino, o iodo reage com os íons hidroxila, formando íons hipoiodito e iodeto. Os íons hipoiodito são muito instáveis e passam rapidamente a iodato:

$$I_2 + 2OH^- \rightleftarrows IO^- + I^- H_2O$$

$$3IO^- \rightleftarrows 2I^- + IO_3^-.$$

O potencial de redução de certas substâncias aumentam consideravelmente quando se aumenta a concentração de íons hidrogênio na solução. Isto per-

mite que muitos ânions que são oxidantes fracos possam ser reduzidos quantitativamente com íons iodeto.

Através de um controle apropriado do pH da solução é possível, às vezes, titular a forma reduzida de uma substância com iodo e em seguida a forma oxidada com tiossulfato de sodio. Como exemplo, cita-se o sistema redox arsenito-arseniato:

$$\underset{\text{arsenito}}{As O_3^{3-}} + I_2 + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{arseniato}}{AsO_4^{3-}} + 2H^+ + 2I^-.$$

Esta reação é reversível. Para valores de pH entre 4 e 9, pode-se titular os íons arsenito com solução de iodo. Em soluções fortemente ácidas, o arseniato se reduz a arsenito e libera iodo. Na titulação com tiossulfato de sódio, o iodo é reduzido a iodeto (é retirado da solução) e a reação se desloca da direita para a esquerda.

O potencial de redução de diversos sistemas pode ser mudado pela adição de uma substância que forme um complexo, um composto pouco dissociado ou pouco solúvel com um dos dois compostos, ou com ambos. Por exemplo, os íons Fe^{3+} reagem facilmente com íons iodeto mas, ao se adicionar íons fluoreto ou ácido fosfórico ao meio, os íons férrico são complexados e não sofrem o ataque dos íons I^-. Usa-se esse procedimento quando se quer evitar redução de íons Fe^{3+} pelo iodeto na determinação iodométrica de outras substâncias.

Uma importante aplicação do método iodométrico é a determinação do conteúdo ácido de soluções. A reação

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftarrows 3I_2 + 3H_2O$$

processa-se muito rapidamente e é quantitativa. Se um excesso de iodato e iodeto de potássio é adicionado a uma solução diluída de ácido clorídrico ou outro ácido forte, os íons hidrogênio produzem uma quantidade equivalente de iodo, que pode ser titulada com tiossulfato. Este método é adequado na titulação de muitas soluções diluídas de ácidos fortes, porque uma brusca mudança de cor é obtida no ponto final.

Fontes de erros na iodometria (e iodimetria)

Duas importantes fontes de erros em titulações iodométricas (e iodimétricas) são a oxidação de uma solução de iodeto pelo ar e a perda de iodo por volatilização. Os íons iodeto em meio ácido são oxidados lentamente pelo oxigênio atmosférico.

$$4I^- + 4H^+ + O_2 \rightleftarrows 2I_2 + 2H_2O.$$

Esta reação é muito lenta em meio neutro, mas sua velocidade aumenta com a diminuição do pH e é bastante acelerada pela exposição à luz, pela

reação do iodeto com substâncias oxidantes presentes no meio e pela presença de substâncias que apresentem um efeito catalítico. Por exemplo, a presença de traços de óxido nitroso (NO) e/ou nitrito (óxidos de nitrogênio em geral) é suficiente para interferir nesta reação. Os íons nitrito, em meio ácido, reagem com iodeto, de acordo com a equação:

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \longrightarrow 2NO + I_2 + 2H_2O.$$

Se o tratamento preliminar da amostra é feito com ácido nítrico, a ocorrência deste tipo de erro é comum.

Na titulação iodométrica de agentes oxidantes, onde um excesso de iodeto se faz presente em solução, não se deve demorar muito para iniciar a titulação do iodo. Se for necessário um maior período de tempo para a reação se completar, o ar deve ser removido da solução e a atmosfera em contato com ela deve ser de dióxido de carbono. Isto pode ser feito adicionando-se ácido à solução a ser titulada e, em seguida, três ou quatro porções de algumas centenas de miligramas de bicarbonato de sódio, sucessivamente. Após esta operação, um excesso de iodeto de potássio é adicionado, na forma sólida, e o frasco de titulação é imediatamente fechado.

A perda de iodo por volatilização[1] é evitada pela adição de um grande excesso de íons iodeto, os quais reagem com o iodo para formar íons triiodeto, segundo a equação

$$I^- + I_2 \rightleftarrows I_3^- \qquad K = 7{,}68 \times 10^2.$$

Em titulações à temperatura ambiente ($T < 25°C$), as perdas de iodo por volatilização são desprezíveis se a solução contém cerca de 4% de iodeto de potássio.

A formação da espécie I_3^- não altera nem introduz erros mensuráveis no método iodométrico porque os potenciais-padrão de eletrodo das semi-reações

$$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^- \qquad E^\circ = 0{,}535 \text{ Volts}$$

$$I_3^- + 2e^- \rightleftarrows 3I^- \qquad E^\circ = 0{,}536 \text{ Volts}$$

são quase idênticas e, como conseqüência, a formação dos íons I_3^- pouco afeta o par I_2/I^-.

Determinação do ponto final

O iodo presente em uma solução aquosa de iodeto tem uma cor amarelo-castanha intensa, que é visível mesmo com grande diluição (uma gota de uma solução de iodo 0,1 N em 100 ml de água apresenta uma cor amarelo-pálida). Quando se titula soluções incolores com uma solução-padrão de iodo (iodimetria), o prórpio iodo serve como indicador, se bem que o uso de um indicador (ex: amido) proporciona uma detecção mais sensível do ponto final. Em iodo-

metria é comum o uso de indicadores porque a viragem é menos perceptível, devido ao cansaço visual a que o analista é submetido. O indicador geralmente usado é uma solução aquosa de amido, com o qual pode-se determinar concentrações de iodo em solução de até $2 \times 10^{-7} M$.

O amido é uma substância formada principalmente por dois constituintes macromoleculares lineares, chamados amilose (β - amilose) e amilopectina (α - amilose), com conformações helicoidais. Estas substâncias formam complexos de adsorção (complexo tipo transferência de carga) com o iodo na forma de íons I_3^-, conferindo à solução uma coloração azul intensa.

$$\text{Amilose } (\beta \text{ - amilose}) + I_3^- \rightleftarrows \text{cor azul intensa.}$$
$$\text{Amilopectina } (\alpha \text{ - amilose}) + I_3^- \longrightarrow \text{cor violácea.}$$

As proporções relativas destes dois constituintes do amido dependem da sua procedência (ex.: amido de arroz, batata, milho, etc.)

A interação do iodo com a amilopectina é indesejável porque o complexo formado com o iodo não apresenta um comportamento reversível (é mais estável). Felizmente a interferência deste componente é muito pequena porque ele precipita durante o preparo da solução aquosa de amido.

Esta solução, por sua vez, se não preservada convenientemente, decompõe-se em poucos dias, principalmente por causa de ações bacterianas. Os produtos de sua decomposição podem consumir iodo e também interferir nas propriedades indicadoras do amido. Evita-se a ação bacteriana adicionando-se iodeto mercúrio como preservativo.

A sensibilidade da reação do amido com o iodo diminui com o aumento da temperatura e na presença de álcool etílico e/ou metílico.

Em substituição ao amido, pode-se usar também uma solução aquosa de amidoglicolato de sódio (tal como o amido forma também um complexo azul com o iodo). Esta substância é solúvel em água e sua solução aquosa se mantém estável durante muito tempo, sendo o seu uso recomendável.

Preparação da solução de amido

Triturar 10 g de amido e 10 mg de iodeto mercúrio (preservativo) com um pouco de água e adicionar a suspensão a um litro de água quente, sob agitação. Prosseguir o aquecimento até se obter uma solução clara. Esta deve ser filtrada caso apresente turbidez após alguns minutos de aquecimento. Após a solução resultante se resfriar, proceder sua transferência para um recipiente adequado, mantendo-o fechado e, se possível, em um refrigerador.

Usa-se geralmente 3 ml desta solução de amido para cada 100 ml da solução a ser titulada, e este volume deve ser adicionado ao meio reagente um pouco antes do ponto final. Em iodometria, a descoloração do iodo é uma

boa indicação da proximidade do ponto final, o que permite adicionar o indicador no momento adequado.

Uma vantagem do uso de amido como indicador é o seu baixo custo, mas ele apresenta algumas desvantagens: é pouco solúvel em água fria, em soluções muito diluídas apresenta um ponto final pouco seguro e sofre hidrólise em soluções ácidas (acelerada pelo iodo) formando produtos que, após reagirem com o amido remanescente em solução, conferem à solução uma coloração vermelha (irreversível) que mascara o ponto final da titulação. É por esta razão que em titulações iodométricas a solução de amido deve ser adicionada bem próximo do ponto final. O uso do amidoglicolato de sódio como indicador é bem mais conveniente que o do amido.

Reação entre tiossulfato e iodo

Os íons tiossulfato são oxidados a tetrationato pelo iodo.

$$S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftarrows S_4O_6^{2-} + 2I^-.$$

Agentes oxidantes fortes como bromato, hipoclorito oxidam quantitativamente tiossulfato a sulfato. Outros agentes oxidantes, como por exemplo, permanganato de potássio, dicromato de potássio e sulfato cérico, provocam uma oxidação incompleta a sulfato. Por essa razão um excesso de iodeto é sempre adicionado na determinação dessas substâncias, antes da titulação com tiossulfato.

Preparação da solução de tiossulfato de sódio 0,1 *N*.

Dissolver em um litro de água recentemente fervida e resfriada, 25 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ e adicionar à solução, em seguida, 0,1 g de carbonato de sódio. Deixar a solução em repouso por um dia antes de padronizar.

As soluções de tiossulfato preparadas com água destilada comum podem sofrer uma reação lenta com íons H^+ provenientes da auto-ionização da água, produzindo enxofre e íons bissulfito:

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HSO_3^- + S^\circ$$

A formação destes produtos pode também ser resultado da ação bacteriana, especialmente se a solução ficar em repouso por muito tempo. Por este motivo é que se adiciona uma pequena quantidade de carbonato de sódio à solução recém-preparada.

Deve-se também evitar exposição da solução de tiossulfato à luz, porque sob estas condições ocorre um aumento na velocidade das reações que alteram a concentração do tiossulfato.

O tiossulfato de sódio hidratado, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, não pode ser usado como padrão primário, pois não se tem certeza quanto ao seu conteúdo de água,

devido à sua natureza eflorescente. Quando anidro, este sal é estável a 120°C durante muito tempo, podendo então, sob estas condições, ser usado como padrão primário.

Padronização da solução de tiossulfato 0,1 N

Para padronizar uma solução 0,1 N de tiossulfato de sódio, pesa-se cerca de 0,20 g e não mais que 0,23 g (anotando até ± 0,1 mg) de dicromato de potássio puro e seco em estufa a 120°C por 2 1/2 horas (padrão primário) e dissolve-se esta amostra em 50 ml de água. Adiciona-se ao meio 2 g de iodeto de potássio e 8 ml de ácido clorídrico concentrado. Homogeneiza-se e titula-se a solução resultante com tiossulfato, sob agitação constante, até que a cor castanha mude para verde amarelado. Neste ponto, adiciona-se 3 mililitros de solução de amido e continua-se a titulação até a brusca mudança da cor azul para verde.

Em lugar do dicromato de potássio, diversas outras substâncias podem ser usadas como padrão primário, dentre as quais, iodato e bromato de potássio.

Em meio ácido, os íons dicromato reagem com iodeto de acordo com a reação:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- \rightleftarrows 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

A velocidade dessa reação aumenta bastante com o aumento da concentração de íons H^+, e por isso deve ser feita em solução fortemente ácida. No entanto, em soluções muito ácidas podem ocorrer erros devido à oxidação do iodeto pelo oxigênio do ar, mas, fazendo-se a padronização pelo procedimento acima descrito, o erro na concentração final será minimizado. Com estes dados calcula-se a concentração da solução-padrão.

$$Eq_{S_2O_3^{2-}} = \frac{Mol}{1} \qquad N_{S_2O_3^{2-}} = \frac{neq\ K_2Cr_2O_7}{V_{S_2O_3^{2-}}\ (litro)}$$

Análise de uma amostra de água oxigenada

O peróxido de hidrogenio reage com íons iodeto em meio ácido, segundo a equação:

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightleftarrows I_2 + 2H_2O.$$

Esta reação é muito lenta, mas pode ser catalizada por íons molibdato, MoO_4^{2-}. O procedimento de análise é o seguinte:

Dilui-se a 100,0 ml a amostra de água oxigenada, homogeneiza-se a solução, pipeta-se uma porção de 25,00 ml e procede-se sua transferência para um *erlenmeyer* de 250 ml. Adiciona-se 10 ml de ácido sulfúrico 4 N, 1-2 g de iodeto de potássio e 3 gotas de uma solução neutra de molibdato de amônio a 3%.

Titula-se com solução-padrão de tiossulfato de sódio, usando amido como indicador (viragem: azul para incolor).

Os reagentes deverão ser adicionados exatamente na ordem acima descrita. Caso esta ordem de adição dos reagentes não seja obedecida a análise resultará errada.

Calcular a concentração da amostra de H_2O_2 em moles/l e em g/l.

Análise de cobre[2]

Em soluções neutras ou fracamente ácidas os íons Cu(II) reagem com íons iodeto formando iodeto cuproso, insolúvel, e iodo.

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftarrows 2CuI_{(s)} + I_2.$$

Sob condições adequadas a reação se processa quantitativamente e o cobre pode ser determinado iodometricamente titulando-se o iodo liberado com solução padrão de tiossulfato. Este método para o cobre pode competir, em precisão, com o método eletrolítico, é mais rápido e está sujeito a menos interferência de outros elementos.

A reação acima mencionada é reversível e qualquer condição que leve a um aumento na solubilidade do CuI ou a um decréscimo na concentração dos íons Cu^{2+} (por exemplo: formação de complexos) pode impedir à redução quantitativa do Cu^{2+}. Deve-se adicionar um excesso razoável de iodeto de potássio para assegurar a redução completa dos íons Cu^{2+}. A acidez da solução também deve ser ajustada dentro de certos limites, pois se o pH do meio for muito alto a reação não se processa quantitativamente e é muito lenta. Se a análise for feita em pH muito baixo o seu resultado será acima do normal, devido a oxidação de iodeto pelo ar (os íons cobre catalizam essa reação). Em soluções muito ácidas pode haver ainda a interferência de outros elementos, tais como arsênio e antimônio. A interferência de Fe^{3+} (o ferro está comumente associado ao cobre na natureza) pode ser eliminada complexando-se estes íons com íons fluoreto (o complexo FeF_6^{3-} é formado). Este procedimento é necessário para se evitar a reação:

$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftarrows 2Fe^{2+} + I_2.$$

O procedimento de análise é o seguinte: dilui-se adequadamente a 100,0 ml a amostra de íons Cu^{2+} recebida e transfere-se duas alíquotas de 25,00 ml para frascos *erlenmeyer* de 250 ml. Para cada alíquota, adiciona-se ao frasco que a contém cerca de 3 g de iodeto de potássio e 4 a 5 gotas de H_2SO_4 a 10%. Deixa-se a mistura em repouso por aproximadamente 5 minutos em lugar escuro para que a reação se complete (fechar o frasco com uma rolha). Titula-se então o iodo liberado com uma solução-padrão de tiossulfato de sódio, juntando-se 3 ml de solução de amido (indicador) à amostra, quase no

ponto final da titulação (quando a solução contendo o precipitado em suspensão apresentar uma cor amarela bem clara). A titulação deve prosseguir até que a cor azul desapareça e reste somente uma suspensão branca[3].

A partir dos dados obtidos, calcula-se a concentração de cobre na solução em g/l.

Comentários

(1) Em dias quentes ou quando se fizer necessário, pode-se reduzir as perdas de iodo por volatilização titulando-se a solução em um banho de gelo.

(2) Pode-se fornecer como amostra cobre metálico, uma liga de cobre (com teor de cobre conhecido) ou simplesmente uma solução de íons Cu^{2+} em um balão volumétrico de 100,0 ml. Caso a amostra para análise seja uma liga de cobre, após o seu ataque ácido (com HNO_3), deve-se ter cuidado com a presença de óxidos de nitrogênio em solução e não esquecer de remover os íons interferentes.

(3) O iodo é produzido simultaneamente com o $CuI_{(s)}$ e tende a ser adsorvido por ele, provocando erros na determinação de Cu^{2+}.

Verifica-se que no final da titulação, após a viragem do indicador (amido), a cor volta depois de alguns segundos, requerendo mais uma ou duas gotas da solução de tiossulfato. Por esta razão, para análise de grande precisão recomenda-se adicionar KSCN ao meio reagente, de modo a formar o composto $CuSCN_{(s)}$ por dissolução do $CuI_{(s)}$. A formação do precipitado $CuSCN_{(s)}$, menos solúvel que o $CuI_{(s)}$, libera o iodo adsorvido, o qual é então titulado pelo tiossulfato.

$$CuI_{(s)} \cdot nI_2 + SCN^- \rightleftarrows CuSCN_{(s)} + I^- + nI_2.$$

4. COMPLEXOMETRIA

A utilização do EDTA como agente complexante iniciou-se logo após o fim da 2ª Guerra Mundial. Tal composto forma complexos estáveis de estequiometria 1:1 com um grande número de íons metálicos em solução aquosa. O EDTA pode ser obtido com alta pureza, na forma do ácido propriamente dito ou na forma do sal dissódico dihidratado. As duas formas possuem alto peso molecular, mas o sal dissódico tem a vantagem de ser mais facilmente solúvel em água.

Vários métodos gravimétricos, tradicionalmente utilizados na análise de muitos íons metálicos, já foram substituídos por titulações com EDTA. Algumas aplicações importantes deste método, em termos do número de análises

realizadas, são as determinações de dureza da água, de cálcio em leite e de cálcio e magnésio em calcário.

Tais experiências, descritas a seguir, ilustram algumas técnicas empregadas em titulações com EDTA.

Preparação da solução de EDTA 0,02 *M*

Pesar 7,44 g (anotando até ± 0,1 mg) do sal $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, seco a 70 - 80°C por 2 horas numa estufa. As duas moléculas de água de hidratação permanecem intactas nestas condições de secagem.

Transfere-se quantitativamente a amostra pesada para um balão volumétrico de 1 litro, adiciona-se cerca de 800 ml de água destilada, agita-se até dissolver totalmente o sal e depois dilui-se até a marca. Esta solução deve ser armazenada em um frasco plástico e pode, nestas condições, ser considerada um padrão primário. A partir da massa pesada, calcula-se a molaridade exata da solução de EDTA.

Considerações sobre a titulação de cálcio e magnésio

As constantes de formação dos complexos de cálcio e magnésio com EDTA são muito próximas, dificultando a diferenciação entre eles numa titulação com EDTA, ainda que se ajuste apropriadamente o pH. Estes íons serão sempre titulados simultaneamente usando-se o Ério *T* como indicador. Esta titulação é usada na determinação da dureza total da água (determinação simultânea de Ca^{2+} e Mg^{2+}). É interessante considerar que o indicador Negro de Eriocromo *T* (Ério *T*) não pode ser usado na titulação direta somente de cálcio com EDTA, isto porque ocorre a formação de um complexo muito fraco com o cálcio (Ca-Ério *T*), que resulta numa mudança de cor pouco definida no ponto final da titulação. Para se evitar tal problema, costuma-se adicionar uma pequena quantidade de Mg^{2+} à solução contendo Ca^{2+}. O complexo de cálcio com EDTA é mais estável do que o complexo de Mg-EDTA e portanto é titulado primeiro. Neste caso deve-se fazer uma correção para compensar a quantidade de EDTA usada para a titulação desde Mg^{2+} adicionado.

Uma técnica mais elegante consiste em adicionar o Mg^{2+} à solução de EDTA e não à solução de Ca^{2+} como descrito acima. Estes íons Mg^{2+} reagem rapidamente com o EDTA formando o complexo Mg-EDTA, causando uma redução na molaridade do EDTA, de tal modo que esta solução deve ser padronizada após a adição de Mg^{2+}. Esta padronização pode ser feita por meio de uma titulação com carbonato de cálcio dissolvido em ácido clorídrico, ajustando-se o pH e adicionando-se o indicador à solução logo no início da titulação. Este complexa o Mg^{2+} e torna-se vermelho. No ponto final, a cor volta para azul, já que o magnésio é deslocado do complexo:

$$\underset{\text{vermelho}}{MgIn^-} + \underset{\text{incolor}}{H_2Y^{2-}} \rightleftarrows \underset{\text{incolor}}{MgY^{2-}} + \underset{\text{azul}}{HIn^{2-}} + H^+.$$

Nesta segunda alternativa não há necessidade de se efetuar nenhuma correção para a quantidade de Mg^{2+} adicionado, pois este já é considerado na padronização da solução de EDTA. Tal procedimento só deve ser usado para a titulação de uma solução de cálcio.

4.1 Determinação da dureza da água

O índice da dureza da água é um dado muito importante, usado para avaliar a sua qualidade. Denomina-se dureza total a soma das durezas individuais atribuídas à presença de íons cálcio e magnésio. Outros cátions que se encontram associados a estes dois, por exemplo: ferro, alumínio, cobre e zinco, geralmente são mascarados ou precipitados antes da determinação. A composição química da água e, portanto, a sua dureza, depende em grande parte do solo do qual procede. Assim, águas brandas são encontradas em solos basálticos, areníferos e graníticos, enquanto que águas que procedem de solos calcários apresentam freqüentemente durezas elevadas.

Devido aos motivos expostos, pode-se deduzir facilmente a necessidade do controle prévio da dureza da água, a fim de adotar as medidas de correções necessárias, conforme o uso a que se destina.

Em numerosos processos industriais, tais como fábricas de cervejas, conservas, de papel e celulose, e muitas outras, requerem águas brandas. Para o caso de lavanderias as águas duras ocasionam um elevado consumo de sabão (em conseqüência da formação de sabões insolúveis de cálcio e de magnésio) e resultam em danos para os tecidos. Também é importante considerar que as águas duras formam crostas em caldeiras de vapor, ocasionando com isso elevadas perdas de calor e podendo também provocar explosões. Mediante um controle periódico, utilizando-se titulações com EDTA, é possível garantir maior segurança para estas instalações industriais.

Equações envolvidas no processo:

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftarrows CaY^{2-} + 2H^+,$$
$$Ca^{2+} + MgY^{2-} \rightleftarrows CaY^{2-} + Mg^{2+},$$
$$Mg^{2+} + HIn^{2-} \rightleftarrows MgIn^- + H^+,$$
$$MgIn^- + H_2Y^{2-} \rightleftarrows MgY^{2-} + HIn^{2-} + H^+.$$

Procedimento

Transferir, por meio de uma pipeta ou bureta, uma alíquota de 100,0 ml da amostra de água para um *erlenmeyer* de 250 ml, adicionar 2 ml de um tampão de pH-10 e, a seguir, o indicador Êrio $T^{(1)}$. Evitar adicionar muito in-

dicador, pois isto ocasionaria uma mudança de cor gradual no ponto final. O tampão deve ser adicionado antes do Ério *T*, de tal modo que pequenas quantidades de ferro presentes na amostra precipite na forma de hidróxido de ferro, impedindo sua reação com o indicador. Se este procedimento não for adotado o indicador será bloqueado, já que o ferro forma um complexo muito estável com o Ério *T*. Uma variação no ponto final de vermelho-vinho para violeta indica um alto nível de ferro na água. Esta interferência pode ser evitada adicionando-se alguns cristais de cianeto de potássio. MUITO CUIDADO DEVE SER TOMADO SE ESTE REAGENTE FOR USADO. Adicioná-lo somente após a adição do tampão de pH 10, pois o HCN, volátil, é formado em meio ácido e é muito tóxico.

Titula-se a alíquota com EDTA 0,02 *M* até a mudança de cor de vermelho-vinho para azul.

A reação, e conseqüentemente a mudança de cor, é lenta próximo do ponto final, e por esta razão o titulante deve ser adicionado gota a gota e com agitação forte.

Se for usado água de torneira como amostra, é possível que haja cobre. Adiciona-se então alguns cristais de cloridrato de hidroxilamina, para reduzir o Cu(II) para Cu(I), o qual não interfere na análise.

Antes de jogar fora a solução titulada contendo cianeto de potássio, coloca-se aproximadamente 1 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ para converter CN^- em $Fe(CN)_6^{4-}$ e depois disso lava-se bem o *erlenmeyer* com água, numa pia.

Calcular a dureza da água e dar o resultado na forma de $CaCO_3$, para cada alíquota analisada.

D = Dureza em mg $CaCO_3$/litro

$$D = \{[M_{EDTA}\ (\text{mmoles/ml}) \times \text{ml}_{EDTA} \times \text{PM}_{CaCO_3}\ (\text{mg/mmoles})]/\text{ml}_{amostra}\} \times \times 1\,000\ \text{ml/litro}$$

$$D = [(M_{EDTA} \times \text{ml}_{EDTA} \times 100{,}09)/100\ \text{ml}] \times 1\,000.$$

Preparação do tampão de pH = 10 (NH_4OH/NH_4Cl)

Dissolver 64 g de NH_4Cl em água, adicionar 570 ml de NH_4OH concentrado, e diluir para um litro. Este tampão é melhor armazenado em frasco de polietileno para evitar a passagem de íons metálicos do vidro para a solução-tampão.

4.2 Separação por troca iônica de níquel e cobalto e determinação complexométrica destes metais

Níquel e cobalto podem ser separados numa coluna de troca iônica contendo uma resina aniônica fortemente básica, na forma de cloreto. Uma mis-

tura destes íons metálicos deve ser eluída inicialmente com uma solução de HCl 9 *M* e depois com HCl 4 *M*. Durante a eluição com HCl 9 *M* o níquel, que não forma cloro-complexos aniônicos será eluído da coluna, enquanto que o cobalto, que forma tais complexos, ficará retido. Ao se usar o eluente HCl 4 *M* o cloro-complexo aniônico de cobalto dissocia-se e o cátion cobalto liberado será então eluído. As frações de cada metal são coletadas em *erlenmeyers* separados e tituladas pelo procedimento indireto, usando-se uma solução de EDTA padrão. Adiciona-se um excesso de EDTA e titula-se a fração não complexada com uma solução padrão de zinco em meio levemente ácido, usando o alaranjado de xilenol como indicador[2].

Equações envolvidas:

$$Ni^{2+} + Cl^- \rightleftarrows NiCl^+,$$
$$Co^{2+} + 4Cl^- \rightleftarrows CoCl_4^{2-},$$
$$Co^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftarrows CoY^{2-} + 2H^+,$$
$$Ni^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftarrows NiY^{2-} + 2H^+,$$
$$H_2Y^{2-} + Zn^{2+} \rightleftarrows ZnY^{2-} + 2H^+,$$
$$H_4In + Zn^{2+} \rightleftarrows ZnIn^{2-} + 4H^+.$$

Preparação da coluna de troca iônica

Misturar em um béquer uma certa quantidade de resina Dowex 1-X8[3] (resina de troca aniônica fortemente básica, na forma de cloreto) com uma solução 9 *M* de HCl e transferir a mistura, com um funil, para uma bureta de 25 ml (contendo lã de vidro na sua extremidade inferior para evitar que a resina passe pelo orifício da torneira) até que se tenha uma coluna de resina de 10 a 12 cm de altura. Escoar o líquido para a resina assentar na coluna.

Ao se preparar uma coluna deve-se evitar a formação de bolhas de ar no seu interior e compactar ao máximo a fase estacionária (resina). Isto é feito provocando-se vibrações (laterais e longitudinais) no sistema cromatográfico. Este procedimento chama-se empacotamento da coluna.

Em nenhuma hipótese deve-se trabalhar com a resina seca. A fase estacionária deverá ficar sempre submersa em um líquido apropriado, mesmo durante a eluição da amostra.

Antes da aplicação da amostra deve-se passar pela coluna duas porções de 5 ml de HCl 9 *M*, mantendo um fluxo de saída de 2 a 3 ml por minuto. Tanto o eluente como a amostra deverão ser aplicadas com cuidado para não revolver a superfície superior da resina. Para se evitar isto pode-se colocar em cima da fase estacionária contida na coluna, uma outra porção de lã de vidro e deve-se escorrer, tanto a amostra como o eluente, pelas paredes internas da coluna.

Separação da mistura dos metais

A amostra recebida em um balão volumétrico de 100,0 ml, é diluída até a marca com uma solução de HCl 9 *M*. Esta solução não deverá conter mais que 20 mmoles de cada um dos íons, Ni^{2+} ou Co^{2+}.

Transfere-se, com uma pipeta, 2,00 ml desta solução para o topo da coluna. Elui-se o níquel com aproximadamente 70 ml de HCl 9 *M* (adicionado em porções de 10 ml), usando um fluxo de saída de 2 a 3 ml por minuto. Coleta-se o líquido eluído num *erlenmeyer* de 250 ml. O complexo amarelo esverdeado de $NiCl^+$ fluirá através da coluna, fato que pode ser observado visualmente. A banda azul do cobalto também se deslocará um pouco.

Após a eluição de todo níquel, pára-se o fluxo do eluente HCl 9 *M*, troca-se o *erlenmeyer* e procede-se a eluição do cobalto com aproximadamente cinco porções de 10 ml de HCl 4 *M*, usando-se o mesmo fluxo de eluente (2–3 ml/minuto).

À medida que o HCl 4 *M* é eluído, o complexo azul, $CoCl_4^{2-}$, é destruído e aparece em seu lugar um complexo de cor rosa, $Co(H_2O)_6^{2+}$, no qual os íons Cl^- foram substituídos por moléculas de água. Depois deste complexo rosa ter sido eluído, pára-se o fluxo do eluente e parte-se para a titulação dos metais separados.

Terminada a eluição da amostra, deve-se passar solução 0,5 *M* de HCl através da coluna para remover outros íons que tenham se ligado ao polímero da resina, retirar a fase estacionária da coluna e guardá-la em HCl 0,05 *M* (basta deixá-la submersa na solução). NUNCA JOGAR FORA A RESINA UTILIZADA, pois, se for o caso, ela poderá ser convenientemente recuperada e colocada em uso, posteriormente.

Titulação do níquel e do cobalto (*)

Cada uma das amostras eluídas é titulada indiretamente do seguinte modo: neutraliza-se cada solução com NaOH 3 *M*, usando-se fenolftaleína como indicador, evitando-se um excesso desta base. Adiciona-se HCl 6 *M*, gota a gota, até a cor do indicador voltar para incolor. Adiciona-se 25,00 ml de EDTA padrão 0,04 *M* aos frascos usando-se uma pipeta calibrada e junta-se, então, cinco gotas de HCl 6 *M*, 1 g de hexamina (hexametilenotetramina) e quatro gotas da solução do indicador alaranjado de xilenol[2]. A quantidade do EDTA adicionado deverá variar de acordo com a quantidade de níquel e cobalto contidos na amostra. A hexamina tampona a solução em pH 5–6.

(*) Antes de se efetuar a titulação das amostras eluídas, aconselha-se praticar este tipo de titulação usando soluções individuais de cobalto e níquel, preparadas previamente

Se a solução estiver com uma cor vermelho-violeta, submeta-a a um leve aquecimento e adicione mais 10,00 ml da solução de EDTA (com pipeta calibrada). Titula-se em seguida o excesso de complexante com uma solução-padrão de zinco 0,02 $M^{(4)}$ até que o indicador mude de amarelo-esverdeado para vermelho-violeta (púrpura).

Como foi tomada para análise uma alíquota de 2,00 ml do balão de 100,00 ml, então o número de milimoles de cada metal na amostra é 50 vezes maior que o número de milimoles titulado.

$$\text{mmoles}_{Ni} = [M_{EDTA} \times \text{ml}_{EDTA} - M_{Zn} \times \text{ml}_{Zn}] \times 50,$$
$$\text{mmoles}_{Co} = [M_{EDTA} \times \text{ml}_{EDTA} - M_{Zn} \times \text{ml}_{Zn}] \times 50.$$

4.3 Determinação de cálcio e magnésio em calcário

Antes do aparecimento do EDTA, cálcio e magnésio eram determinados em calcário e em outras rochas por meio da precipitação do cálcio com oxalato, CaC_2O_4, seguido da precipitação do magnésio com o fosfato duplo de amônio e magnésio, $NH_4MgPO_4 \cdot 6\,H_2O$. O oxalato de cálcio podia ser convertido ao óxido e pesado como tal. O fosfato de amônio e magnésio era calcinado à pirofosfato de magnésio, $Mg_2P_2O_7$, e pesado.

Posteriormente, com o desenvolvimento dos métodos complexométricos e usando-se Ério *T* como indicador, obteve-se bons resultados na determinação do conteúdo total de cálcio e magnésio numa amostra de rocha, mas não havia realmente nenhum indicador satisfatório para cálcio ou magnésio individualmente, na mesma amostra.

Com o aparecimento de novos indicadores tornou-se possível a titulação do cálcio em pH alto, no qual o magnésio está quantitativamente precipitado na forma de hidróxido.

Mediante a combinação dos dados obtidos na titulação de cálcio sozinho e dos dados obtidos na titulação total de cálcio e magnésio, é possível conseguir os valores do teor individual de cálcio e magnésio numa amostra de calcário.

Preparação da amostra

Pesa-se 0,5–1,0 g (anotando até ± 0,1 mg) da amostra de calcário (triturada e seca a 100–110°C por duas horas) diretamente num béquer de 150 ml. Adiciona-se 10 ml de água destilada e a seguir 8 - 10 ml de HCl concentrado, com um conta-gotas, evitando-se qualquer perda devido a efervescência que ocorre durante a reação dos carbonatos com o ácido. Aquece-se a solução resultante durante 15 minutos, adiciona-se 20 ml de água e aquece-se por

mais 5 minutos. Filtra-se (em papel de filtro quantitativo), recolhendo-se o filtrado diretamente em balão volumétrico de 100,0 ml. Lava-se o papel de filtro 3 a 5 vezes com pequenas porções de HCl 1% a quente, tomando-se o cuidado para não ultrapassar a marca do balão. O resíduo, possivelmente sílica ou carvão vegetal, pode ser desprezado. Resfria-se o balão e dilui-se até a marca com cuidado. Esta solução é chamada de solução estoque.

Determinação de cálcio na amostra

Transfere-se uma alíquota de 5,00 ml da solução preparada para um *erlenmeyer* de 250 ml. A grandeza da alíquota deve ser decidida com base no teor de cálcio e/ou magnésio[5] na amostra, determinado previamente. Adiciona-se então ao *erlenmeyer* 2 ml de uma solução de cloridrato de hidroxilamina a 10%, que reduz todo Fe^{3+} presente para Fe^{2+} e Mn^{4+} para Mn^{2+} e deixa-se o frasco em repouso por 5 minutos. Adiciona-se a seguir 2 ml de trietanolamina 1:1, que age como complexante para os íons Al^{3+}, Mn^{2+} e Fe^{3+}, 5 ml de NaOH 20% para elevar o pH até 12 e o indicador (calcon[1]), titulando-se a amostra com EDTA 0,02 *M*.

No ponto final os últimos traços da cor vermelho-rosado desaparece e surge uma cor azul, característica do indicador livre. Esta cor deve persistir pelo menos 20 segundos, com a solução sob agitação constante.

Calcular o conteúdo de cálcio da amostra e relatá-lo na forma de % CaO.

Comentário

Dependendo da procedência da amostra, pode-se usar alguns cristais de KCN para se evitar a interferência de elementos como cobre, níquel e ferro, complexando-os fortemente e impedindo-os de reagirem com o EDTA. Se este reagente for usado, o *máximo cuidado deverá ser tomado*, seguindo-se as recomendações citadas no processo de determinação da dureza da água.

Determinação conjunta de cálcio e magnésio na amostra

Pipeta-se uma alíquota de 5,00 ml da solução estoque transferindo-a para um *erlenmeyer* de 250 ml. Adiciona-se 2 ml de cloridrato de hidroxilamina 10% e deixa-se repousar por 5 minutos. Adiciona-se 2 ml de trietanolamina 1:1 e, em seguida, 20 ml da solução-tampão de pH 10 (NH_4OH/NH_4Cl). Titula-se com o EDTA 0,02 *M*, usando Ério *T* como indicador. O ponto final ocorre quando do desaparecimento da cor púrpura e

do aparecimento da cor azul do indicador livre. Também nesta titulação, se for necessário, pode-se usar KCN, tomando-se todas as precauções já descritas.

Calcular o teor de (Ca^{2+} + Mg^{2+}) nesta titulação. Por diferença tem-se o valor da quantidade de magnésio presente na amostra.

4.4 Determinação de cálcio em leite

De um modo geral as experiências propostas como ilustração dos procedimentos utilizados em determinações complexométricas envolvem amostras simples, mas nem sempre atrativas, ou amostras mais complicadas, que muitas vezes não são disponíveis com facilidade. A análise de Ca^{2+} em leite descrita a seguir, entretanto, é um caso interessante, por ser prático e a amostra ser de fácil obtenção.

Procedimento

Pesa-se três amostras de 2,0 g (anotando até ± 0,1 mg) de leite em pó e transfere-se quantitativamente cada porção para um *erlenmeyer* de 250 ml. Dissolve-se cada uma das amostras em aproximadamente 50 ml de água destilada. Evita-se deixar qualquer quantidade (por menor que seja) do leite em pó aderido nas paredes do frasco, sem se dissolver, pois isto levará a resultados mais baixos no teor de cálcio. Pode-se aquecer levemente se for necessário e resfriar novamente antes de prosseguir a análise. Adiciona-se 15 ml do tampão de pH 10 (NH_4OH/NH_4Cl) e alguns cristais de KCN (CUIDADO) para mascarar íons como Zn^{2+}, Cu^{2+} e Fe^{3+}, que interferem bloqueando o indicador. Introduz-se a seguir 20 gotas de uma solução de Mg-EDTA (a preparação é descrita em seguida) e titula-se com o EDTA 0,02 *M* usando Ério *T* como indicador, até o aparecimento da cor azul. Calcular o teor de cálcio na amostra de leite em pó, expressando o resultado em ppm de Ca(II)

Preparação da Solução de Mg-EDTA

Pesa-se 37,22 de EDTA e dissolve-se em 500 ml de água destilada. Adiciona-se 24,65 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ e agita-se para dissolver. Adiciona-se 3-4 gotas de fenolftaleína e goteja-se lentamente hidróxido de sódio 3 *M* até a solução tornar-se levemente rosada. Dilui-se para um litro. Se esta solução for bem preparada, ela apresentará uma cor violeta quando tamponada em pH 10 e tratada com uma mínima quantidade do indicador Ério *T*. Testa-se a composição da solução pela adição de Mg^{2+} ou EDTA. Uma única gota da solução de EDTA 0,02 *M* causa uma mudança na cor de vermelho

para azul. Também, uma só gota de uma solução $MgSO_4$ 0,02 *M* causará uma mudança da cor de azul para vermelho.

Comentários

(1) Nesta experiência, bem como nas subseqüentes, os indicadores (Ério *T* e Calcon) são usados na forma de uma mistura sólida e homogênea a 1% em cloreto de sódio seco (1 g do indicador em 100 g de NaCl sólido).

(2) O indicador alaranjado de xilenol usado é uma solução 0,5% em etanol 10% (0,5 g do indicador dissolvidos em 10 ml de etanol e a solução diluída a 100 ml com água).

(3) Pode-se usar outras resinas equivalentes, tais como Amberlite IRA-400, Permutit ESB ou Bio-Rad AG 1-X8.

(4) A solução-padrão de zinco (0,02 *M*) pode ser preparada a partir de óxido de zinco de alta pureza, pelo seguinte procedimento: colocar num cadinho limpo 2-3 g de ZnO e calcinar por 20 minutos a 700-800°C para secar e transformar eventuais quantidades de $ZnCO_3$ presentes no óxido em ZnO. Esfriar e pesar 0,81 g (anotando até ± 0,1 mg), passar para um béquer de 100 ml, adicionar 5 ml de HCl 6 *M* e agitar, com cuidado, para dissolver o sólido. Transferir quantitativamente a solução para um balão volumétrico de 500,0 ml e elevar o volume com água destilada.

Fórmula-grama do ZnO = 81,37 g

Calcular a molaridade exata da solução de zinco a partir da massa pesada.

(5) Grandes quantidades de $Mg(OH)_2$ tendem a adsorver parte do indicador, dificultando a viragem no ponto final. Uma maneira de minimizar esta adsorção é colocar o indicador por último na seqüência dos reagentes.

SUGESTÕES PARA LEITURAS COMPLEMENTARES

1. Ayres, G.H., *"Analisis químico cuantitativo"*, Harper & Row Publishers, Inc., (1970)
2. Beckerdike, E.L. e H.H. Willard, *"Dimethylglyoxime for determination of nickel in large amounts"*, Anal. Chem., 24 (1952) 1026
3. Blaedel, W.J. e V.W. Meloche, *"Elementary quantitative analysis – theory and practice"*, 2ª ed., Harper & Row Publishers Inc., (1970)
4. Blaedel, W.J., V.W. Meloche e J.A. Ramsay, *"A comparison of criteria for the rejection of measurements"*, J. Chem. Ed., 28 (1951) 643
5. Butler, J.N., *"Ionic equilibrium – a mathematical approach"*, Addison-Wesley Publishing Co., (1964)
6. Christian, G.D., *"Analytical chemistry"*, 2ª ed., John Wiley & Sons, (1977)
7. Day, R.A. e A.L. Underwood, *"Quantitative analysis"*, 3ª ed., Prentice-Hall, Inc., (1974)
8. Dick, J.G., *"Analytical chemistry"*, McGraw-Hill Book Co., (1973)
9. Flaschka, H.A., *"EDTA titrations- an introduction to theory and practice"*, 2ª ed., Pergamon Press (1967)
10. Flaschka, H.A., A.J. Barnard e P.E. Sturrock, *"Quantitative analytical chemistry"*, vol. 1 e 2, Barnes and Noble, Inc., (1969)
11. Gordon, L., M.L. Salutsky e H.H. Willard, *"Precipitation from homogeneous solutions"*, John Wiley & Sons, Inc., (1959)
12. Grunwald, E. e L.J. Kishenbaum, *"Introduction to quantitative chemical analysis"*, Prentice-Hall, Inc., (1972)
13. Guenther, W.B., *"Quantitative chemistry: measurements and equilibrium"*, Addison-Wesley Publishing Co., (1968); edição em português pela Editora Edgard Blücher, (1972)
14. Johnston, M.B., A.J. Barnard, Jr. e H.A. Flaschka, *"EDTA and complex formation"*, J. Chem. Ed., 35 (1958) 601
15. Khym; J.X., "Analytical ion–exchange procedures in chemistry and biology", Prentice-Hall, Inc., (1974)
16. Klingenberg, J.J. e K.P. Reed, *"Introduction to quantitative chemistry"*, Reinhold Publishing Co., (1965)
17. Kolthoff, I.M. e E.B. Sandell, *"Textbook of quantitative inorganic analysis"*, 3ª ed., MacMillan Co., (1967)
18. Kraus, K.A. e G.E. Moore, *"Anion exchange studies. VI. The divalent transition elements, manganese to zinc, in hydrochloric acid"*, J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 460

19. Laitinen, H.A. e W.E., Harris, *"Chemical analysis"*, 2ª ed., McGraw-Hill Book, Inc., (1975)

20. Lee, T.S. e L.G. Sillen, *"Chemical equilibrium in analytical chemistry"*, Interscience Publishing Co., (1967); reimpressão completa de *"Treatise on analytical chemistry"*, editado por I.M. Kolthoff e P.J. Elving, Parte I, vol. 1, p. 185-317

21. McCornick, P.G., *"Titrations of calcium and magnesium in milk with EDTA"*, J. Chem. Ed., **50** (1973) 136

22. Nightingale, E.R., *"The use of exact expressions in calculating H^+ concentrations"*, J. Chem. Ed., **31** (1954) 460

23. Ohlweiler, O.A., *"Química analítica quantitativa"*, 2ª ed., vol. 1 e 2, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., (1974)

24. Pugh, E.M. e G.H. Winslow, *"The analysis of physical measurements"*, Addison-Wesley Publishing Co., (1966)

25. Ramette, R.W., *"Precipitation of lead chromate from homogeneous solutions"*, J. Chem. Ed., **49** (1972) 270

26. Schwarzenbach, G. e H.A. Flaschka, *"Complexiometric titrations"*, 2ª ed., Mathuen & Co., Ltd., (1969)

27. Skoog, D.A. e D.M. West, *"Fundamentals of analytical chemistry"*, 2ª ed., Holt, Rinehart and Winston, Inc., (1969)

28. Vogel, A.I., *"A textbook of quantitative inorganic analysis"*, 3ª ed., Longmans, Green and Co., Ltd., (1972)

29. Vogel, A.I., *"Química analitica cuantitativa"*, 2ª ed., vol. 1, Editorial Kapelusz, (1969)

30. Youmans, H.L., *"Statistics for chemistry"*, Charles E. Merrill Publishing Co., (1977)

31. Walton, H.F., *"Principles and methods of chemical analysis"*, 2ª ed., Prentice-Hall, Inc., (1964); 1ª ed. em espanhol, Editorial Reverté Mexicana S.A., (1970)

32. Waser, J., *"Quantitative chemistry – a laboratory text"*, 3ª ed., W.A. Benjamin, Inc., (1966)

APÊNDICES

I – DENSIDADE ABSOLUTA DA ÁGUA[a]

T (°C)	d(g/cm³)	T (°C)	d(g/cm³)	T (°C)	d(g/cm³)
0	0,999841	10	0,999700	20	0,998203
1	900	11	605	21	0,997992
2	941	12	498	22	770
3	965	13	377	23	538
4	973	14	244	24	296
5	965	15	099	25	044
6	941	16	0,998943	26	0,996783
7	902	17	774	27	512
8	849	18	595	28	232
9	781	19	405	29	0,995944

(*a*) Interpolar para frações de Grau Centígrado

II – DENSIDADE APROXIMADA DE ALGUMAS SUBSTÂNCIAS

Substância	Densidade (g/cm³)	Substância	Densidade (g/cm³)
Ar	0,0012	Chumbo	11,3
Álcool	0,90	Mercúrio	13,6
Alumínio	2,7	Níquel	8,9
Latão	8,4	Platina	21,4
Cobre	8,9	Porcelana	2,4
Vidro	2,6	Prata	10,5
Ouro	19,3	Aço inoxidável	7,88
Ferro	7,9	Água	1,0

III – CONCENTRAÇÃO DE ALGUNS REAGENTES COMERCIAIS

Reagente	Densidade (g/cm^3)	% Peso	Molaridade
HCl	1,19	37	12
HNO_3	1,42	69	16
H_2SO_4	1,84	96	18
H_3CCOOH	1,05	100	17,5
H_3PO_4	1,69	85	14,5
$HClO_4$	1,69	72	12
NH_4OH	0,90	28	15
H_2O_2	1,11	30	10

IV – AGENTES SECANTES MAIS COMUNS

Substância	Capacidade	Deliquescente
$CaCl_2$ (anidro)	Alta	Sim
$CaSO_4$(*a*)	Média	Não
CaO	Média	Não
$MgClO_4$ (anidro)(*b*)	Alta	Sim
Sílica Gel	Baixa	Não
Al_2O_3	Baixa	Não
P_2O_5	Baixa	Sim

(*a*) – Drierite (W. A. Hammond Drierite Co.)
(*b*) – Anhydrone (J. T. Baker Chem. Co.)
Dehydrite (Arthur H. Thomas Co.)

V – IDENTIFICAÇÃO E POROSIDADE DE CADINHOS DE PLACA POROSA[a]

Tipo	Grosso	Médio	Fino
Vidro, Pyrex[b]	C(60)	*M*(15)	*F*(5,5)
Vidro, Kimax[c]	C(40–60)	*M*(10–15)	*F*(4–5,5)
Porcelana, Coors[d]		*M*(15)	*F*(5)
Porcelana, Selas[e]	XF(100) XFF(40)	#10(8,8)	#01(6)

(*a*) os valores entre parênteses referem-se ao diâmetro máximo do poro (em micra)
(*b*) Corning Glass Works, Corning, N. York
(*c*) Owens, Illinois; Toledo, Ohio
(*d*) Coors Porcelain Co., Golden, Colorado
(*e*) Selas Corporation of America, Dresher, Pennsylvania

VI – ESPECIFICAÇÃO PARA PAPÉIS DE FILTRO QUANTITATIVO

Fabricante	Cristais Finos	Cristais Moderadamente Finos	Cristais Grossos	Precipitados Gelatinosos
Schleicher and Schuell[a]	507 590 589	589	589	589
	Faixa Azul	Faixa Branca	Faixa Verde	Faixa Preta
Munktell[b]	OOH	OK 00	OOR	OOR
Whatman[c]	42	44,40	41	41

(*a*) Schleicher and Schuell Inc., Keene, New Hampshire
(*b*) E. H. Sargent and Co., Chicago, Illinois
(*c*) H. Reeve Angel and Co., Inc., Clifton, New Jersey

VII – ALGUNS INDICADORES ÁCIDO-BASE

Indicador	Transição de Cor	Faixa de Viragem (pH)	pK_{In}	Solução
Violeta de Metila	amarelo-azul	0 – 1,6		0,01 – 0,05% em água
Violeta de Cristal	amarelo-azul	0 – 1,8		0,02% em água
Vermelho de Cresol (o-Cresolsulfonoftaleína)	vermelho-amarelo (A) amarelo-vermelho (B)	1,2 – 2,8 7,2 – 8,8	– 8,1	0,1 g em 26,2 ml de NaOH 0,01 *M* diluído a 250 ml com água
Azul de Timol (Timolsulfonoftaleína)	vermelho-amarelo (A) amarelo-azul (B)	1,2 – 2,8 8,0 – 9,6	1,6 –	0,1 g em 21,5 ml de NaOH 0,01 *M* diluído a 250 ml com água
Púrpura de Cresol (m-Cresolsulfonoftaleína)	vermelho-amarelo (A) amarelo-púrpura (B)	1,3 – 2,8 7,4 – 9,0	– 8,3	0,1 g em 26,2 ml de NaOH 0,01 *M* diluído a 250 ml com água
Azul de Bromofenol (3', 3'', 5', 5'' Tetrabromofenolsulfonoftaleína)	amarelo-azul	3,0 – 4,6	3,8	0,1 g em 14,9 ml de NaOH 0,01 *M* diluído a 250 ml com água
Vermelho do Congo	azul-vermelho	3,0 – 5,0		0,1% em água
Alaranjado de Metila (Dimetilaminoazobenzeno sulfonato de sódio)	vermelho-amarelo	3,1 – 4,4	3,5	0,01 – 0,05% em água
Verde de Bromocresol (3', 3'', 5', 5'' Tetrabromo-m-cresolsulfonoftaleína)	amarelo-azul	3,8 – 5,4	4,7	0,1 g em 14,3 ml de NaOH 0,01 *M* diluído a 250 ml com água
Vermelho de Metila (Dimetilaminoazobenzeno carbonato de sódio)	vermelho-amarelo	4,4 – 6,2	5,0	0,02 g em 60 ml de etanol + 40 ml de água
Púrpura de Bromocresol (3', 5''-Dibromo-o-Cresolsulfonoftaleína)	amarelo-púrpura	5,2 – 6,8	6,1	0,1 g em 18,5 ml de NaOH 0,01 *M* diluído a 250 ml com água
Azul de Bromotimol (3', 3''-Dibromotimolsulfonoftaleína)	amarelo-azul	6,0 – 7,6	7,1	0,1 g em 16,0 ml de NaOH 0,01 *M* diluído a 250 ml com água
Fenolftaleína	incolor-rosa	8,0 – 10,0	9,3	0,05 g em 50 ml de etanol + 50 ml de água
Timolftaleína	incolor-azul	9,4 – 10,6	9,9	0,04 g em 50 ml de etanol + 50 ml de água
Amarelo de Alizarina *R* (5-(p-Nitroanilinaazo) salicilato de Sódio)	amarelo-vermelho	10,1 – 12,0	11,1	0,01% em água

(A) – faixa ácida do indicador

(B) – faixa básica do indicador

VIII – CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS

Ácido	Equilíbrio	K_a	pK_a
Acético	$HC_2H_3O_2 \rightleftarrows H^+ + C_2H_3O_2^-$	$1{,}8 \times 10^{-5}$	4,74
Arsênico	(1) $H_3AsO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2AsO_4^-$	$6{,}0 \times 10^{-3}$	2,22
	(2) $H_2AsO_4^- \rightleftarrows H^+ + HAsO_4^{2-}$	$1{,}1 \times 10^{-7}$	6,98
	(3) $HAsO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + AsO_4^{3-}$	$3{,}0 \times 10^{-12}$	11,53
Arsenioso	$HAsO_2 \rightleftarrows H^+ + AsO_2^-$	6×10^{-10}	9,2
Benzóico	$HC_7H_5O_2 \rightleftarrows H^+ + C_7H_5O_2^-$	$6{,}6 \times 10^{-5}$	4,18
Bórico	$HBO_2 \rightleftarrows H^+ + BO_2^-$	$6{,}0 \times 10^{-10}$	9,22
Carbônico	(1) $H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$	$4{,}6 \times 10^{-7}$	6,34
	(2) $HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$	$5{,}6 \times 10^{-11}$	10,25
Cítrico	(1) $H_3C_6H_5O_7 \rightleftarrows H^+ + H_2C_6H_5O_7^-$	$8{,}3 \times 10^{-4}$	3,08
	(2) $H_2C_6H_5O_7^- \rightleftarrows H^+ + HC_6H_5O_7^{2-}$	$2{,}2 \times 10^{-5}$	4,66
	(3) $HC_6H_5O_7^{2-} \rightleftarrows H^+ + C_6H_5O_7^{3-}$	$4{,}0 \times 10^{-7}$	6,40
Cianico	$HCNO \rightleftarrows H^+ + CNO^-$	$2{,}2 \times 10^{-4}$	3,66
EDTA	(1) $H_4Y \rightleftarrows H^+ + H_3Y^-$	$1{,}0 \times 10^{-2}$	2,00
	(2) $H_3Y^- \rightleftarrows H^+ + H_2Y^{2-}$	$2{,}2 \times 10^{-3}$	2,66
	(3) $H_2Y^{2-} \rightleftarrows H^+ + HY^{3-}$	$6{,}9 \times 10^{-7}$	6,16
	(4) $HY^{3-} \rightleftarrows H^+ + Y^{4-}$	$5{,}5 \times 10^{-11}$	10,26
Fórmico	$HCOOH \rightleftarrows H^+ + COO^-$	$1{,}7 \times 10^{-4}$	3,77
Fumárico	(1) $H_2C_4H_2O_4 \rightleftarrows H^+ + HC_4H_2O_4^-$	$9{,}6 \times 10^{-4}$	3,02
	(2) $HC_4H_2O_4^- \rightleftarrows H^+ + C_4H_2O_4^{2-}$	$4{,}1 \times 10^{-5}$	4,39
Azotídrico	$HN_3 \rightleftarrows H^+ + N_3^-$	$1{,}9 \times 10^{-5}$	4,72
Cianídrico	$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$	$4{,}9 \times 10^{-10}$	9,31
Fluorídrico	$HF \rightleftarrows H^+ + F^-$	$2{,}4 \times 10^{-4}$	3,62
Sulfídrico	(1) $H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$	$1{,}0 \times 10^{-7}$	7,00
	(2) $HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$	$1{,}2 \times 10^{-13}$	12,92
Nitroso	$HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$	$5{,}1 \times 10^{-4}$	3,29

CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS (Cont.)

Ácido	Equilíbrio	K_a	pK_a
Oxálico	(1) $H_2C_2O_4 \rightleftarrows H^+ + HC_2O_4^-$	$5{,}6 \times 10^{-2}$	1,25
	(2) $HC_2O_4^- \rightleftarrows H^+ + C_2O_4^{2-}$	$5{,}2 \times 10^{-5}$	4,28
Fenol	$C_2H_5OH \rightleftarrows H^+ + C_6H_5O^-$	$1{,}3 \times 10^{-10}$	9,89
Fosfórico	(1) $H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$	$7{,}5 \times 10^{-3}$	2,12
	(2) $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$	$6{,}2 \times 10^{-8}$	7,21
	(3) $HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$	$4{,}8 \times 10^{-13}$	12,32
Ftálico	(1) $H_2C_8H_4O_4 \rightleftarrows H^+ + HC_8H_4O_4^-$	$8{,}0 \times 10^{-4}$	3,10
	(2) $HC_8H_4O_4^- \rightleftarrows H^+ + C_8H_4O_4^{2-}$	$4{,}0 \times 10^{-6}$	5,40
Sulfuroso	(1) $H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$	$1{,}3 \times 10^{-2}$	1,89
	(2) $HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$	$6{,}3 \times 10^{-8}$	7,20
Tartárico	(1) $H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows H^+ + HC_4H_4O_6^-$	$3{,}0 \times 10^{-3}$	2,52
	(2) $HC_4H_4O_6^- \rightleftarrows H^+ + C_4H_4O_6^{2-}$	$6{,}9 \times 10^{-5}$	4,16

IX – CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DE BASES FRACAS

Base	Equilíbrio	K_b	pK_b
Amônia[a]	$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$	$1{,}8 \times 10^{-5}$	4,74
Anilina[b]	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	$4{,}6 \times 10^{-10}$	9,34
Etilamina	$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5NH_3^+ + OH^-$	$5{,}6 \times 10^{-4}$	3,25
Hidrazina[c]	$N_2H_4 + H_2O \rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^-$	$0{,}3 \times 10^{-5}$	5,5
Hidroxilamina	$NH_2OH \rightleftarrows NH_2^+ + OH^-$	$6{,}6 \times 10^{-9}$	8,18
Metilamina	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + OH^-$	$0{,}5 \times 10^{-3}$	3,3
α-Naftilamina	$C_{10}H_7NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_{10}H_7NH_3^+ + OH^-$	$9{,}9 \times 10^{-11}$	10,01
β-Naftilamina	$C_{10}H_7NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_{10}H_7NH_3^+ + OH^-$	$0{,}2 \times 10^{-9}$	9,7

IX – CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DE BASES FRACAS (Cont.)

Base	Equilíbrio	K_b	pK_b
Fenilhidrazina	$C_6H_5N_2H_3 + H_2O \rightleftarrows C_6H_5N_2H_4^+ + OH^-$	$1,6 \times 10^{-9}$	8,80
Piridina	$C_5H_5N + H_2O \rightleftarrows C_5H_5NH^+ + OH^-$	$2,3 \times 10^{-9}$	8,64
Quinoleína	$C_9H_7N + H_2O \rightleftarrows C_9H_7NH^+ + OH^-$	$0,1 \times 10^{-8}$	9,0
Trietilamina	$(C_2H_5)_3N + H_2O \rightleftarrows (C_2H_5)_3NH^+ + OH^-$	$2,6 \times 10^{-4}$	3,58

(*a*) O Hidróxido de Amônio é uma solução aquosa de amônia; o equilíbrio de dissociação é descrito normalmente por $NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$.

(*b*) As aminas orgânicas podem ser consideradas como sendo amônia, na qual o hidrogênio foi substituído por um radical orgânico. Por exemplo, a anilina pode ser considerada como sendo constituída pela substituição de um átomo de hidrogênio pelo grupo $-C_6H_5$ (fenila).

(*c*) A hidrazina pode ser considerada como sendo derivada do NH_3 por substituição de um átomo de hidrogênio pelo grupo $-NH_2$, dando $NH_2 - NH_2$.

X – CONSTANTES DE FORMAÇÃO (ESTABILIDADE) DE ALGUNS COMPLEXOS

Os valores tabelados são os logaritmos da constante de formação (estabilidade). As constantes sucessivas são designadas por $k_1 \cdot k_2 \ldots k_n$. A constante cumulativa ou global é o produto das constantes sucessivas. Assim sendo, $K = k_1 \cdot k_2 \ldots k_n$ e portanto $\log K = \log k_1 + \log k_2 + \ldots + \log k_n$.

Ligante	Cátion	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$	$\log k_4$	$\log K$
NH_3	Ag^+	3,20	3,83			7,03
	Cd^{2+}	2,51	1,96	1,30	0,79	6,56
	Co^{2+}	1,99	1,51	0,93	0,64	5,07
	Cu^{2+}	3,99	3,34	2,73	1,97	12,03
	Hg^{2+}	8,8	8,7	1,00	0,78	19,3
	Ni^{2+}	2,67	2,12	1,61	1,07	7,47
	Zn^{2+}	2,18	2,25	2,31	1,96	8,70
Cl^-	Ag^+	3,04	2,00	0,00	0,26	5,30
	Cd^{2+}	2,00	0,60	0,10	0,30	3,00
	Hg^{2+}	6,74	6,48	0,85	1,00	15,07
	Pd^{2+}	6,1	4,6	2,4	2,6	15,7

XI – PRODUTO DE SOLUBILIDADE

Substância	Fórmula	K_s^0
Hidróxido de Alumínio	$Al(OH)_3$	2×10^{-32}
Carbonato de Bário	$BaCO_3$	$4{,}9 \times 10^{-9}$
Cromato de Bário	$BaCrO_4$	$1{,}2 \times 10^{-10}$
Iodato de Bário	$Ba(IO_3)_2$	$1{,}57 \times 10^{-9}$
Manganato de Bário	$BaMnO_4$	$2{,}5 \times 10^{-10}$
Oxalato de Bário	BaC_2O_4	$2{,}3 \times 10^{-8}$
Sulfato de Bário	$BaSO_4$	$1{,}0 \times 10^{-10}$
Oxicloreto de Bismuto	$BiOCl$	7×10^{-9}
Carbonato de Cádmio	$CdCO_3$	$2{,}5 \times 10^{-14}$
Oxalato de Cádmio	CdC_2O_4	9×10^{-8}
Sulfeto de Cádmio	CdS	1×10^{-28}
Carbonato de Cálcio	$CaCO_3$	$4{,}8 \times 10^{-9}$
Fluoreto de Cálcio	CaF_2	$4{,}9 \times 10^{-11}$
Oxalato de Cálcio	CaC_2O_4	$2{,}3 \times 10^{-9}$
Sulfato de Cálcio	$CaSO_4$	$6{,}1 \times 10^{-5}$
Brometo de Cuproso	$CuBr$	$5{,}9 \times 10^{-9}$
Cloreto Cuproso	$CuCl$	$3{,}2 \times 10^{-7}$
Iodeto Cuproso	CuI	$1{,}1 \times 10^{-12}$
Tiocianato Cuproso	$CuSCN$	4×10^{-14}
Hidróxido Cúprico	$Cu(OH)_2$	$1{,}6 \times 10^{-19}$
Sulfeto Cúprico	CuS	$8{,}5 \times 10^{-45}$
Hidróxido Ferroso	$Fe(OH)_2$	8×10^{-16}
Hidróxido Férrico	$Fe(OH)_3$	$1{,}5 \times 10^{-36}$
Carbonato de Chumbo	$PbCO_3$	$1{,}6 \times 10^{-13}$
Cloreto de Chumbo	$PbCl_2$	1×10^{-4}
Cromato de Chumbo	$PbCrO_4$	$1{,}8 \times 10^{-14}$
Hidróxido de Chumbo	$Pb(OH)_2$	$2{,}5 \times 10^{-16}$
Iodeto de Chumbo	PbI_2	$7{,}1 \times 10^{-9}$
Oxalato de Chumbo	PbC_2O_4	$3{,}0 \times 10^{-41}$
Sulfato de Chumbo	$PbSO_4$	$1{,}9 \times 10^{-8}$
Sulfeto de Chumbo	PbS	7×10^{-28}

XI – PRODUTO DE SOLUBILIDADE (Cont.)

Substância	Fórmula	K_s^0
Fosfato de Amônia e Magnésio	$Mg(NH_4)(PO_4)$	$2,5 \times 10^{-13}$
Carbonato de Magnésio	$MgCO_3$	1×10^{-5}
Hidróxido de Magnésio	$Mg(OH)_2$	$5,9 \times 10^{-12}$
Oxalato de Magnésio	MgC_2O_4	$8,6 \times 10^{-5}$
Hidróxido Manganoso	$Mn(OH)_2$	4×10^{-14}
Sulfeto Manganoso	MnS	$1,4 \times 10^{-15}$
Cloreto Mercuroso	Hg_2Cl_2	$1,3 \times 10^{-18}$
Brometo de Prata	$AgBr$	$7,7 \times 10^{-13}$
Carbonato de Prata	Ag_2CO_3	$8,2 \times 10^{-12}$
Cloreto de Prata	$AgCl$	$1,56 \times 10^{-10}$
Cromato de Prata	Ag_2CrO_4	$1,3 \times 10^{-12}$
Cianeto de Prata	$AgCN$	2×10^{-12}
Iodeto de Prata	AgI	$8,3 \times 10^{-17}$
Oxalato de Prata	$Ag_2C_2O_4$	$1,1 \times 10^{-11}$
Sulfeto de Prata	Ag_2S	$1,6 \times 10^{-49}$
Tiocianato de Prata	$AgSCN$	$1,1 \times 10^{-12}$
Oxalato de Estrôncio	SrC_2O_4	$5,6 \times 10^{-8}$
Sulfato de Estrôncio	$SrSO_4$	$2,8 \times 10^{-7}$
Hidróxido de Zinco	$Zn(OH)_2$	2×10^{-14}
Oxalato de Zinco	ZnC_2O_4	$7,5 \times 10^{-9}$
Sulfeto de Zinco	ZnS	$4,5 \times 10^{-24}$

XII – PROPRIEDADES DE MATERIAIS PARA LABORATÓRIO

Material	Temperatura Máxima Permitida (°C)	Sensibilidade a Choques Térmicos	Reatividade Química	Notas
Vidro de borosilicato	200	Variação de 150°	Atacado por soluções alcalinas a quente	Marcas encontradas: Pyrex (Corning Glass Works) Kimax (Owens-Illinois)
Vidro comum		Baixa	Atacado por soluções alcalinas a frio	
Vidro resistente a álcalis		Mais sensível que o de borosilicato		Não contém boro
Quartzo fundido	1 050	Excelente	Resistente à maioria dos ácidos e halogênios	Cadinhos de quartzo para fusão
Vidro com alto teor de sílica	1 000	Excelente	Mais resistente a álcalis do que o de borosilicato	Análogo ao de quartzo fundido-Marca: Vycor (Corning)
Porcelana	1 100 (vidrada) 1 400 (não-vidrada)	Bom	Excelente	
Platina	~ 1 500		Resistente à maioria dos ácidos e sais fundidos. Atacado por água régia, nitratos fundidos, cianetos, cloretos acima de 1 000°. Forma liga com ouro, prata e outros metais. Não aquecer diretamente sobre placa quente	Geralmente na forma de ligas com irídio ou ródio para aumentar a dureza. Cadinhos de platina para fusão e tratamento com HF

Material	Temperatura Máxima Permitida (°C)	Sensibilidade a Choques Térmicos	Reatividade Química	Notas
Níquel e Ferro			Amostras fundidas contaminadas com o metal	Cadinhos de níquel e ferro usados para fusões com peróxidos
Aço Inoxidável	400–500	Excelente	Não-atacado por álcalis e ácidos, exceto HCl conc., H_2SO_4 dil., e HNO_3 conc. a quente	
Polietileno	115		Não atacado por soluções alcalinas ou HF. Atacados por muitos solventes orgânicos (acetona, etanol).	
Teflon (PTFE)	-270 a + 205		Praticamente resistente a todos reagentes químicos na faixa de temperatura especificada	Não deve ser esfregado com abrasivos nem com esponja de aço. Não aquecer diretamente na chama nem em placa quente. Marca: NALGE (Sybron Corp.)

XIII – POTENCIAIS PADRÃO DE ELETRODO

Semi-reação	E° (VOLTS)
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2HF$ (aq.)	3,06
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows O_2 + H_2O$	2,07
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 2SO_4^{2-}$	2,01
$Co^{3+} + e^- \rightleftarrows Co^{2+}$	1,842
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2H_2O$	1,77
$Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$ (solução perclórica – 1 *M*)	1,70
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows IO_3^- + H_2O$	1,70
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftarrows MnO_2 + 2H_2O$	1,695
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O$	1,685
$Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$ (solução nítrica – 1*M*)	1,61
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftarrows 1/2Br_2 + 3H_2O$	1,52
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$Mn^{3+} + e^- \rightleftarrows Mn^{2+}$	1,51
$HClO + H^+ + 2e^- \rightleftarrows Cl^- + H_2O$	1,49
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftarrows 1/2Cl_2 + 3H_2O$	1,47
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$HIO + H^+ + e^- \rightleftarrows 1/2I_2 + H_2O$	1,45
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftarrows Cl^- + 3H_2O$	1,45
$Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$ (solução sulfúrica – 1*M*)	1,44
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftarrows Br^- + 3H_2O$	1,44
$Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^-$	1,3595
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$ (solução clorídrica – 1*M*)	1,28
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O$	1,23
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftarrows 1/2I_2 + 3H_2O$	1,195
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows ClO_3^- + H_2O$	1,19

XIII – POTENCIAIS PADRÃO DE ELETRODO (Cont.)

Semi-reação	E° (VOLTS)
$Br_2(liq.) + 2e^- \rightleftarrows 2Br^-$	1,065
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftarrows NO + H_2O$	1,00
$HIO + H^+ + 2e^- \rightleftarrows I^- + H_2O$	0,99
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftarrows NO + 2H_2O$	0,96
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftarrows HNO_2 + H_2O$	0,94
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Hg_2^{2+}$	0,920
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftarrows Cl^- + 2OH^-$	0,89
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftarrows NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftarrows CuI$	0,86
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Hg^0$	0,854
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftarrows NO_2 + H_2O$	0,80
$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag^0$	0,7991
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftarrows 2Hg^0$	0,789
$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$	0,771
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightleftarrows Br^- + 2OH^-$	0,76
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2O_2$	0,682
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftarrows Br^- + 6OH^-$	0,61
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftarrows MnO_2 + 4OH^-$	0,60
$MnO_4^- + e^- \rightleftarrows MnO_4^{2-}$	0,564
$I_3^- + 2e^- \rightleftarrows 3I^-$	0,5355
$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^-$	0,535
$Cu^+ + e^- \rightleftarrows Cu^0$	0,521
$IO^- + H_2O + 2e^- \rightleftarrows I^- + 2OH^-$	0,49
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftarrows Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu^0$	0,337
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftarrows I^- + 6OH^-$	0,26
$AgCl + e^- \rightleftarrows Ag^0 + Cl^-$	0,2222
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2SO_3 + H_2O$	0,20

XIII – POTENCIAIS PADRÃO DE ELETRODO (Cont.)

Semi-reação	E° (VOLTS)
$Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$	0,153
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^{2+}$	0,15
$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2S$	0,14
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 2S_2O_3^{2-}$	0,08
$AgBr + e^- \rightleftarrows Ag^0 + Br^-$	0,07
$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$	0,000
$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- \rightleftarrows HS_2O_4^- + 2H_2O$	-0,08
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Pb^0$	-0,126
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^0$	-0,136
$AgI + e^- \rightleftarrows Ag^0 + I^-$	-0,15
$CuI + e^- \rightleftarrows Cu^0 + I^-$	-0,19
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ni^0$	-0,250
$V^{3+} + e^- \rightleftarrows V^{2+}$	-0,26
$PbCl_2 + 2e^- \rightleftarrows Pb^0 + 2Cl^-$	-0,268
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Co^0$	-0,277
$PbBr_2 + 2e^- \rightleftarrows Pb^0 + 2Br^-$	-0,280
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftarrows Pb^0 + SO_4^{2-}$	-0,36
$PbI_2 + 2e^- \rightleftarrows Pb^0 + 2I^-$	-0,37
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cd^0$	-0,403
$Cr^{3+} + e^- \rightleftarrows Cr^{2+}$	-0,41
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Fe^0$	-0,440
$2CO_2(gas) + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2C_2O_4(aq.)$	-0,49
$S + 2e^- \rightleftarrows S^{2-}$	-0,51
$U^{4+} + e^- \rightleftarrows U^{3+}$	-0,61
$HgS + 2e^- \rightleftarrows Hg^0 + S^{2-}$	-0,70
$Ag_2S + 2e^- \rightleftarrows 2Ag^0 + S^{2-}$	-0,71
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Cr^0$	-0,74
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn^0$	-0,763

XIII – POTENCIAIS PADRÃO DE ELETRODO (Cont.)

Semi-reação	E° (VOLTS)
$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftarrows S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	-1,12
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Mn^0$	-1,18
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftarrows Zn^0 + 4OH^-$	-1,22
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Al^0$	-1,66
$H_2 + 2e^- \rightleftarrows 2H^-$	-2,25
$Al(OH)_4^- + 3e^- \rightleftarrows Al^0 + 4OH^-$	-2,35
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Mg^0$	-2,37
$Na^+ + e^- \rightleftarrows Na^0$	-2,714
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ca^0$	-2,87
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Sr^0$	-2,89
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ba^0$	-2,90
$K^+ + e^- \rightleftarrows K^0$	-2,925
$Li^+ + e^- \rightleftarrows Li^0$	-3,045

XIV – PESOS ATÔMICOS BASEADOS NO ISÓTOPO $^{12}C = 12^{(a)}$

Elemento	Símbolo	Número Atômico	Peso Atômico
Actínio	Ac	89	(227)
Alumínio	Al	13	26,9815
Amerício	Am	95	(243)
Antimônio	Sb	51	121,75
Argônio	Ar	18	39,948
Arsênio	As	33	74,9216
Astatínio	At	85	(210)
Bário	Ba	56	137,34
Berílio	Be	4	9,0122
Berquélio	Bk	97	(247)
Bismuto	Bi	83	208,980
Boro	B	5	10,811
Bromo	Br	35	79,909
Cádmio	Cd	48	112,40
Cálcio	Ca	20	40,08
Califórnio	Cf	98	(251)
Carbono	C	6	12,01115
Cério	Ce	58	140,12
Césio	Cs	55	132,905
Chumbo	Pb	82	207,19
Cloro	Cl	17	35,453
Cobalto	Co	27	58,9332
Cobre	Cu	29	63,54
Criptônio	Kr	36	83,80
Crômio	Cr	24	51,996
Cúrio	Cm	96	(247)
Disprósio	Dy	66	162,50
Einstéinio	Es	99	(254)
Enxofre	S	16	32,064
Érbio	Er	68	167,26
Escândio	Sc	21	44,956
Estanho	Sn	50	118,69
Estrôncio	Sr	38	87,62
Európio	Eu	63	151,96
Férmio	Fm	100	(257)
Ferro	Fe	26	55,847

XIV – PESOS ATÔMICOS BASEADOS NO ISÓTOPO $^{12}C = 12^{(a)}$ (Cont.)

Elemento	Símbolo	Número Atômico	Peso Atômico
Flúor	F	9	18,9984
Fósforo	P	15	30,9738
Frâncio	Fr	87	(223)
Gadolínio	Gd	64	157,25
Gálio	Ga	31	69,72
Germânio	Ge	32	72,59
Háfnio	Hf	72	178,49
Hélio	He	2	4,0026
Hidrogênio	H	1	1,00797
Holmio	Ho	67	164,930
Índio	In	49	114,82
Iodo	I	53	126,9044
Irídio	Ir	77	192,2
Itérbio	Yb	70	173,04
Ítrio	Y	39	88,905
Lantânio	La	57	138,91
Laurêncio	Lr	103	(256)
Lítio	Li	3	6,9417
Lutécio	Lu	71	174,97
Magnésio	Mg	12	24,312
Manganês	Mn	25	54,9380
Mendelévio	Md	101	(258)
Mercúrio	Hg	80	200,59
Molibdênio	Mo	42	95,94
Neodímio	Nd	60	144,24
Neônio	Ne	10	20,183
Netúnio	Np	93	(237)
Nióbio	Nb	41	92,906
Níquel	Ni	28	58,71
Nitrogênio	N	7	14,0067
Nobélio	No	102	(255)
Ósmio	Os	76	190,2
Ouro	Au	79	196,967
Oxigênio	O	8	15,9994
Paládio	Pd	46	106,4
Platina	Pt	78	195,09
Plutônio	Pu	94	(244)

XIV – PESOS ATÔMICOS BASEADOS NO ISÓTOPO $^{12}C = 12^{(a)}$ (Cont.)

Elemento	Símbolo	Número Atômico	Peso Atômico
Polônio	Po	84	(209)
Potássio	K	19	39,102
Praseodímio	Pr	59	140,907
Prata	Ag	47	107,870
Promécio	Pm	61	(145)
Protactínio	Pa	91	(231)
Rádio	Ra	88	(266)
Radônio	Rn	86	(222)
Rênio	Re	75	186,2
Ródio	Rh	45	102,905
Rubídio	Rb	37	85,47
Rutênio	Ru	44	101,07
Samário	Sm	62	150,35
Selênio	Se	34	78,96
Silício	Si	14	28,086
Sódio	Na	11	22,9898
Tálio	Tl	81	204,37
Tântalo	Ta	73	180,948
Tecnésio	Tc	43	(97)
Telúrio	Te	52	127,60
Térbio	Tb	65	158,924
Titânio	Ti	22	47,90
Tório	Th	90	232,038
Túlio	Tm	69	167,934
Tungstênio	W	74	183,85
Urânio	U	92	238,03
Vanádio	V	23	50,942
Xenônio	Xe	54	131,30
Zinco	Zn	30	65,37
Zircônio	Zr	40	91,22

(*a*) Os valores entre parênteses indicam os pesos atômicos dos isótopos mais estáveis

XV – PESOS MOLECULARES DE ALGUNS COMPOSTOS

AgBr	187,78
AgCNS	165,95
AgCl	143,32
Ag_2CrO_4	331,74
AgI	234,77
$AgNO_3$	169,88
Ag_3PO_4	418,58
Ag_2S	247,80
Al $(C_9H_6ON)_3$ (quinolinato)	459,45
Al_2O_3	101,96
Al $(OH)_3$	78,00
$Al_2(SO_4)_3$	342,15
As_2O_3	197,84
As_2O_5	229,84
As_2S_3	246,03
$BaCO_3$	197,35
$BaCl_2$	208,24
$Ba(ClO_4)_2$	336,24
$BaCrO_4$	253,34
BaF_2	175,34
BaO	153,34
$Ba(OH)_2$	171,36
$Ba_3(PO_4)_2$	601,97
$BaSO_4$	233,40
Bi_2S_3	514,16
BF_3	67,81
B_2O_3	69,62
$CaCO_3$	100,09
CaC_2O_4	128,10
CaF_2	78,08
CaO	56,08
$Ca(OH)_2$	74,10

XV – PESOS MOLECULARES DE ALGUNS COMPOSTOS (Cont.)

$Ca(NO_3)_2$	164,10
$Ca_3(PO_4)_2$	310,19
$CaSO_4$	136,14
$(C_2H_5)_3N$	101,19
$Ce(IO_3)_3$	489,91
CeO_2	172,12
$Ce(SO_4)_2$	332,25
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	548,22
$(NH_4)_2Ce(SO_4)_3\,2H_2O$	500,41
CO	28,01
CO_2	44,01
$CO(NH_2)_2$ (uréia)	60,05
CrO_3	99,99
Cr_2O_3	151,99
$Cr(OH)_3$	103,01
$Cu(NO_3)_2$	187,54
CuO	79,54
Cu_2O	143,08
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249,68
CuS	95,60
Cu_2S	159,14
EDTA, dissódico, $2H_2O$	372,24
$FeCO_3$	115,86
FeO	71,85
Fe_2O_3	159,69
Fe_3O_4	231,54
$Fe(OH)_2$	89,87
$Fe(OH)_3$	106,87
FeS	87,91
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,02
$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	392,14
$Fe_2(SO_4)_3$	399,89

XV – PESOS MOLECULARES DE ALGUNS COMPOSTOS (Cont.)

$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot .24\,H_2O$	964,38
H_3BO_3	61,83
HBr	80,92
$HCHO_2$ (ácido fórmico)	46,03
$HC_2H_3O_2$ (ácido acético)	60,05
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (ácido oxálico)	126,07
$H_2C_4H_4O_6$ (ácido tartárico)	150,09
$H_2C_8H_4O_4$ (ácido ftálico)	166,14
HCl	36,46
$HClO_4$	100,46
HF	20,01
HNO_2	47,01
HNO_3	63,02
H_2O_2	34,02
H_3PO_4	97,99
H_2S	34,08
H_2SO_3	82,08
H_2SO_4	98,08
HgS	232,65
Hg_2Cl_2	472,08
KBr	119,01
$KBrO_3$	167,01
KCN	65,12
KCNS	97,18
K_2CO_3	138,22
KCl	74,56
$KClO_3$	122,55
$KClO_4$	138,55
K_2CrO_4	194,20
$K_2Cr_2O_7$	294,20
$K_3Fe(CN)_6$	329,26
$K_4Fe(CN)_6$	368,36

XV – PESOS MOLECULARES DE ALGUNS COMPOSTOS (Cont.)

$KHCO_3$	100,12
KHC_2O_4	128,13
$KHC_8H_4O_4$ (biftalato)	204,23
KH_2PO_4	136,09
K_2HPO_4	174,19
KI	166,00
KIO_3	214,00
KIO_4	230,00
$KMnO_4$	158,04
KNO_2	85,11
KNO_3	101,11
KOH	56,11
K_3PO_4	212,01
K_2SO_4	174,26
$K_2S_2O_8$	270,32
Li_2SO_4	109,94
$MgCO_3$	84,32
MgC_2O_4	112,33
$Mg(C_9H_6ON)_2$ (quinolinato)	312,62
$MgCl_2$	95,22
$Mg(ClO_4)_2$	223,22
$MgNH_4PO_4$	137,33
MgO	40,31
$Mg(OH)_2$	58,33
$Mg_2P_2O_7$	222,56
$MgSO_4$	120,37
MnO_2	86,94
Mn_3O_4	228,81
$Mn(OH)_2$	88,96
MnS	87,00
MoO_3	143,94
Mo_2O_3	239,88

XV – PESOS MOLECULARES DE ALGUNS COMPOSTOS (Cont.)

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (bórax)	381,38
NaBr	102,90
$NaC_2H_3O_2$ (acetato)	82,03
NaCN	49,01
NaCNS	81,07
Na_2CO_3	105,99
$Na_2C_2O_4$	134,00
NaCl	58,44
NaClO	74,44
$NaClO_2$	90,44
$NaHCO_3$	84,01
NaH_2PO_4	119,99
Na_2HPO_4	141,98
NaI	149,89
$NaNO_2$	69,00
$NaNO_3$	85,00
Na_2O_2	77,98
NaOH	40,00
Na_3PO_4	163,95
Na_2S	78,04
Na_2SO_3	126,04
Na_2SO_4	142,04
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248,18
NH_3	17,03
$(NH_4)_2CO_3$	96,09
$(NH_4)_2C_2O_4$	124,10
NH_4Cl	53,49
NH_2OH	33,03
NH_4OH	35,05
$(NH_4)_3P(Mo_3O_{10})_4$	1.876,36
$(NH_4)_2SO_4$	132,13
$NiCl_2$	129,62
P_2O_5	141,95

XV – PESOS MOLECULARES DE ALGUNS COMPOSTOS (Cont.)

$PbCO_3$	267,20
$PbCrO_4$	323,19
PbI_2	461,00
PbO	223,19
PbO_2	239,19
Pb_3O_4	685,57
$Pb(OH)_2$	241,21
PbS	239,25
$PbSO_4$	303,25
PdO_2	138,40
$Pd(NO_3)_2$	230,40
Sb_2O_3	291,50
Sb_2O_4	307,50
Sb_2O_5	323,50
Sb_2S_3	339,69
SiF_4	104,08
SiO_2	60,09
$SnCl_2$	189,60
SnO_2	150,69
SnS	150,75
SO_2	64,06
SO_3	80,06
$SrCO_3$	147,63
SrC_2O_4	175,64
$Sr_3(PO_4)_2$	452,81
$SrSO_4$	183,68
TiO_2	79,90
U_3O_8	842,09
V_2O_5	181,88
$Zn_2P_2O_7$	304,69
ZnS	97,43
$ZnSO_4$	161,43

ÍNDICE

Ácido acético, determinação volumétrica de, 179
Ácido-base
  conceitos, 67
  curvas de titulação, 41, 52, 59, 65
  indicadores, 46, 48
Ácido clorídrico
  determinação volumétrica de, 179
  solução padrão, 180
Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), 102
  agentes mascarantes na titulação com, 109
  constante de estabilidade condicional, 105
    cálculo para complexos de íons metálicos com, 106, 110
    definição, 105, 106, 110
  constante de formação (estabilidade) absoluta, 103
  efeito de tampões, 109
  efeito do pH na titulação, 113
  indicadores metalocrômicos na titulação com, 112
  solução padrão, 204
  variação da concentração das espécies em função de pH, 102
Ácido fosfórico, determinação volumétrica de, 183
Ácidos polipróticos, titulação de, 65, 181
Água, determinação complexométrica da dureza, 205
Água de cristalização, determinação em cloreto de bário, 158
Água essencial,
  constituição, 155
  hidratação ou cristalização, 156
Água não-essencial,
  adsorção, 154
  absorção, 155
  oclusão, 155
Água oxigenada, determinação iodométrica, 201
Algarismos significativos, 3, 7
  como resultado de um cálculo, 4
Amadurecimento de Ostwald, 34
Amido,
  como indicador em iodometria, 198
  preparo da solução, 199
Amônia, determinação volumétrica de, 181
Análise gravimétrica
  contaminação do precipitado, 35
    coprecipitação, 35
      por formação de soluções sólidas, 35
      por adsorção na superfície, 36
    pós-precipitação, 37
  digestão do precipitado, 147
  envelhecimento do precipitado, 33
  filtração do precipitado, técnicas, 147
  formação dos precipitados, 31
  influência das condições de precipitação, 32
  lavagem do precipitado, 150
  pesagem, 153
  precipitação de uma solução homogênea, 38
  precipitação em, 146
  preparo da amostra, 145
  secagem ou calcinação do precipitado, 151
  vantagens, 144
Aparelhos volumétricos, 131
  influência da temperatura sobre o volume, 139
  limpeza, 140
Argentometria, (vide volumetria de precipitação).

Balança analítica, 121
  cuidados, 130
  dois pratos, 123
  erros de pesagem, 127
    correção do peso de um objeto para o vácuo, 128
  massa e peso, conceitos, 122
  prato único, 126
  princípio do funcionamento, 124
  propriedades, 126
  teoria da pesagem, 123

Balões volumétricos, 138
Bário, cloreto, determinação de água de cristalização em, 158
Bureta, 134
  cuidados na utilização e manuseio, 135
  leitura do volume, 136
  tipos, 135

Calcário,
  determinação de cálcio e magnésio, 209, 210.
  preparo da amostra, 209
Cálcio,
  considerações sobre titulação com EDTA, 204
  determinação complexométrica em calcário, 209, 210
  determinação complexométrica em leite, 211
Calibração de pipeta, 159
Celas galvânicas, 80
Chumbo, determinação gravimétrica a partir de uma solução homogênea, 170
  agente precipitante, 170
  procedimento, 171
Cloreto,
  determinação gravimétrica de, 167
    determinação análogas, 168
    interferências, 168
    procedimento, 168
  determinação volumétrica, 185
    método de Fajans, 191
    método de Mohr, 189
Cobalto,
  separação do níquel por troca iônica, 206
  determinação complexométrica, 208
Cobre, determinação iodométrica, 202
Coluna de troca iônica, preparação, 207
Complexometria, 102, 203
  constante de estabilidade absoluta, 103
  constante de estabilidade condicional, 105
  curvas de titulação, 105
  determinação de dureza da água, 205
  determinação de cálcio,
    em calcário, 210
    em leite, 211
  determinação de cobalto, 208
  determinação de magnésio em calcário, 210
  determinação de níquel, 208
  efeito de tampões e agentes mascarantes, 109
  escolha do titulante, 115
  indicadores, 112
  métodos de titulação, 117
Constante de estabilidade de íons metálicos com EDTA
  absoluta, 103
  condicional, 105, 106
Coprecipitação, 35
  por formação de soluções sólidas, 35
  por adsorção na superfície, 36
Cromato, íon, como indicador no método de Mohr, 186
Curvas de titulação, em volumetria de,
  ácido-base, 41, 52, 59, 65
  precipitação, 69
  óxido-redução, 87
  complexação, 105

Desvio,
  de uma medida, 9
  médio, 17
    estimativa, 17
  padrão, 12, 17
    estimativa, 17
Digestão de precipitados, 147
Dimetilglioxima, precipitante para níquel, 172
Dureza da água, determinação complexométrica, 205

EDTA, (vide ácido etilenodiaminotetracético)
Eletrodo padrão de hidrogênio, 82
Empuxo, efeitos sobre as pesagens, 128-130
Erro,
  absoluto, 8
  aparente, 9
  de pesagem, 127
  de titulação, 48, 50
  de uma medida, 8
  determinado, 10
    de método, 11
    instrumental, 12

operacional, 11
pessoal, 11
indeterminado, 12
propagação, 21-26
relativo, 8
Exatidão de uma medida, 9

Fajans, método de, 188, 191
Ferro,
determinação gravimétrica, 161
interferências, 161
procedimento, 162
determinação permanganométrica em minério, 193
Filtração,
por gravidade, 149
por sucção, 148
procedimento geral em gravimetria, 147
Formas de água em sólidos, 154

Gooch,
tipos mais comuns, 148
utilização, 148
Grau de dispersão dos precipitados, 32
Grau de supersaturação relativa, 33

Hidrogênio, eletrodo padrão de, 82

Indicadores,
ácido-base, 46
escolha, 48
fundamentos do uso, 46
amido, preparo e uso, 198, 199
em volumetria de precipitação, 76, 186
de adsorsão, 186, 189
metalocrômicos, 112
comportamento, 112
negro de ericromo T, 112
complexos com íons metálicos, estequiometria, 113
efeito do pH na dissociação do, 113
redox, 96
específicos, 97
verdadeiros, 97
Iodo-triodeto, sistema, 198
Iodometria, 196
deteção do ponto final em, 198
determinação de água oxigenada por, 201
determinação de cobre por, 202
interferência do ferro, 202
fontes de erro, 197
influência do pH no sistema iodo-iodeto, 197
preparo da solução de amido, 199

Lavagem do precipitado, 150
Lei da distribuição normal, 12
Leite, determinação complexométrica de cálcio em, 211
Limite de confiança da média, 19
Limpeza de materiais volumétricos, soluções, 141
técnicas, 141

Magnésio,
considerações sobre a titulação com EDTA, 204
determinação complexométrica em calcário, 209
Mg-EDTA, solução padrão, 211
Massa, conceito, 122
Média,
de uma população, 9, 12
desvio médio da, 17
estimativa do desvio padrão da, 17
intervalo de confiança, 21
limite de confiança, 19
Mediana, 29
Menisco, leitura, 136
Mohr, método de, 186, 189

Níquel,
determinação complexométrica, 208
determinação gravimétrica a partir de uma solução homogênea, 172
em minério, 173
interferências, 172
procedimento, 172
separação de cobalto por troca iônica, 206
Nitrobenzeno, uso na titulação de Volhard, 188

Oclusão, coprecipitação por, 36
Ostwald,
amadurecimento de, 34
amadurecimento interno de, 34
Óxido-redução, (vide volumetria de óxido-redução).

Padrão primário, 175
características, 175
Permanganometria, 192
determinação de ferro em minério, 193
solução de Zimmermann, 193, 195
Peróxido de hidrogênio, determinação iodométrica, 201
Pesagem,
correção para o vácuo, 128
cuidados, 130
erros, 127
história, 121
teoria, 123
Peso, conceito, 122
Pilhas galvânicas, 80
Pipetas,
calibração, 159
manuseio, 133
tempo de escoamento, 160
tipos, 132
Pós-precipitação, 37
Potássio, tiocianato,
na determinação de cobre por iodometria, 203
método de Volhard, uso de, 190
solução padrão, 190
Potencial,
de semi-reação, 82
padrão de eletrodo, 82
formal de eletrodo, 101
Prata,
determinação volumétrica pelo método de Volhard, 190
nitrato, solução padrão, 189
Precipitação,
a partir de uma solução homogênea, 83
determinação de chumbo, 170
determinação de níquel, 172
influência das condições de, 32
Precipitados,
contaminação, 35
por coprecipitação, 35
por pós-precipitação, 37
digestão, 34, 147
envelhecimento, 33
filtração, 147
formação, 31
gelatinosos, 35, 37
grau de dispersão, 32
lavagem, 150
pesagem, 153
secagem ou calcinação, 151
Precisão,
conceituação, 9
de uma medida, 16
Provetas, 132

Q, testes estatístico para rejeição de resultados, 26

Semi-reações, 79
Sódio, carbonato,
como padrão primário, 180
tratamento térmico, 185
Sódio, hidróxido, solução padrão, 178
Sódio, oxalato, como padrão primário, 192
Sódio, tiossulfato,
reação com iodo, 200
solução padrão, 200
Soluções de limpeza, 141
Student, 20
parâmetro *t*, 19
Sulfato, determinação gravimétrica, 165
efeitos da coprecipitação na, 165
interferências, 165
procedimento, 166

Tampões, efeitos sobre as titulações com EDTA, 109
Técnica,
da meia gota, 137
de limpeza de materiais volumétricos, 141
operações unitárias, 144
Teste Q, 26
Titulação,
erro de 48, 50
escolha do titulante, 115
métodos de, envolvendo ligantes polidentados, 117
técnicas de, 137

Titulação, curvas de,
complexação, 105
neutralização, 41, 52, 59, 65
óxido redução, 87
precipitação, 69
Troca iônica, preparação da coluna, 207

Uréia, com precursor de íons hidroxilas na precipitação a partir de uma solução homogênea, 39, 172

Variança, 17
Volhard, método de, 187, 190
Volumetria,
procedimento geral em, 175
reações químicas úteis em, 174
Volumetria de complexação, (vide complexometria).
Volumetria de neutralização, 41, 177
determinação de ácido clorídrico e acético, 178
procedimento, 179
determinação de ácido fosfórico, 183
determinação de hidróxido de amônio, 181
curvas de titulação, 41, 52, 59, 65
indicadores, 46, 48
Volumetria de óxido-redução, 78, 191
cálculo do potencial de meia-cela, 86
curvas de titulação, 87
deteção do ponto final, 96
determinação de água oxigenada, iodométrica, 201
determinação de cobre, iodométrica, 202
determinação de ferro em minério, permanganométrica, 193
equação de Nernst, 84
indicadores, 97
Volumetria de precipitação, 69, 185
curvas de titulação, 69
deteção do ponto final, 76, 77
fatores que afetam a titulação, 74
indicadores, 76, 186
métodos de determinação de haletos, 186
método do indicador de adsorção, 188, 191
método de Mohr, 186, 189
método de Volhard, 187, 190

Zimmermann, solução de,
função dos componentes, 195
preparo, 193.
Zinco, solução padrão de, 212